

Darstellung und Eigenschaften
von Vinylaminyloxiden
Ermittlung der Spindichteverteilung in
Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen
mittels ^{17}O -Markierung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KLAUS HAHN
aus Witzenhausen

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Darstellung und Eigenschaften
von Vinylaminyloxiden
Ermittlung der Spindichteverteilung in
Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen
mittels ^{17}O -Markierung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KLAUS HAHN
aus Witzenhausen

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am : 1. 12. 1976

Tag der mündlichen Prüfung : 15. 12. 1976

Berichterstatter : Professor Dr. H.G. Aurich

Mitberichterstatter : Professor Dr. A. Berndt

Abgeordnet: K. K. K.

In der vorliegenden Arbeit sind die Vorarbeiten,
welche sich mit der Geschichte der arabischen
Literatur beschäftigen.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf den
Literaturzustand im Jahre des Jahres.

In der vorliegenden Arbeit ist die Arbeit der
Meinen Eltern !
der Literatur der Araber. Die Araber
Literatur der Araber.

Die Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht.

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wurde als Abkürzung für eine tert-Butylgruppe das Symbol + , für eine Methoxycarbonylgruppe das Symbol E verwendet.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

43)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A.I. Vinylaminyloxide	1
A.II. Empirische Ermittlung der Spindichte Verteilung in Aminyloxiden	3
B. <u>Darstellung und Eigenschaften von Vinylaminyloxiden</u>	5
B.I. Darstellung des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxy- carbonyl)-vinylaminyloxids	5
B.I.1. Reaktion von Acetylendicarbonsäuredimethyl- ester mit tert-Butylhydroxylamin	6
B.I.2. Oxidation des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxy- carbonyl)-äthyliden-amin-N-oxids zum Vinyl- aminyloxid	9
B.I.3. Diskussion der Kopplungskonstanten	11
B.I.4. Reaktionen des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxy- carbonyl)-vinylaminyloxids	12
B.I.4.1. Reaktionen mit Nitrosoverbindungen	13
B.I.4.2. Reaktionen mit Nitronen	16
B.I.4.3. Reaktionen mit Nitriloxiden	19
B.I.4.4.1. Dimerisierung des Vinylaminyloxids <u>11</u>	20
B.I.4.4.2. Radikalbildung beim Erhitzen des Dimeren <u>33</u>	23
B.I.4.4.3. Mechanismus der Dimerisierung	24

B.II.	Darstellung und Eigenschaften des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)-vinylaminyloxids	27
B.II.1.	Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Phenylbenzolsulfonylacetylen	28
B.II.2.	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)-vinylaminyloxids	30
B.II.3	Diskussion der Kopplungskonstanten	31
B.II.4.	Dimerisierung des N-tert-Butyl-N-(1-phenyl-2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxids	32
B.II.4.1.	Mechanismus der Dimerisierung	34
B.III.	Darstellung und Eigenschaften des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxids	35
B.III.1.	Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Benzolsulfonylacetylen	35
B.III.2.	Oxidation des N-tert-butyl-(2-benzolsulfonyl)-äthyliden-N-oxids zum Vinylaminyloxid	37
B.III.3.	Diskussion der Kopplungskonstanten	38
B.III.4.	Reaktionen des N-tert-butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxids	40
B.III.4.1.	Reaktionen mit Nitrosoverbindungen	40
B.III.4.2.	Reaktionen mit Nitronen	41
B.III.4.3.	Dimerisierung des Vinylaminyloxids <u>52</u>	43

C.	<u>Weitere Versuche zur Darstellung von N-tert-Butyl-vinylaminyloxiden</u>	43
C.I.	Reaktion von Propiolsäuremethylester mit tert-Butylhydroxylamin	44
C.II.	Reaktion von Phenylpropiolsäureester mit tert-Butylhydroxylamin	46
C.III.	Reaktion von Phenylpropiolsäurenitril mit tert-Butylhydroxylamin	48
D.	<u>Oxidativer Zerfall des (2-tert-Butyl-3,4,5-trimethoxycarbonyl)-2,3-dihydroisoxazol-3-yl-essigsäuremethylester</u>	50
E.	<u>Versuche zur Darstellung von N-Arylvinylaminyloxiden</u>	54
E.I.	Versuche zur Darstellung des N-Phenyl-1,2-dimethoxycarbonyl-vinylaminyloxids	55
E.II.	Umsetzung von p-Methoxyphenylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	57
E.III.1.	Reaktion von 2,5-Di-tert-butyl-phenylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	59
E.III.2.	Oxidation des Enaminketons <u>89</u>	60
E.IV.	Reaktion von Benzolsulfonylacetylen mit Phenylhydroxylamin	61
E.V.	Reaktion von Benzolsulfonyl-phenylacetylen mit Phenylhydroxylamin	63

F.	<u>Empirische Ermittlung der Spindichteverteilung in Aminyloxiden</u>	67
F.I.	Empirische Ermittlung der Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parame- ter für Aminyloxide	69
F.I.1.	Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O beim Tetramethylpiperidinyloxid	71
F.II.	^{17}O -Markierung des N-tert-Butyl-N-(3,5-di- tert-butyl)-phenylaminyloxids	76
F.II.1.	Darstellung des 1,4-Bis [3,5-di-tert-butylphenyl] -1,4-di-tert-butyl-2-tetrazens	77
F.II.2.	Lösungsmittelabhängigkeit von a^N , a^O und $a_{O,P}^H$ beim N-tert-Butyl-N- [3,5-di-tert-butyl]- phenylaminyloxid	78
F.II.3.	Spindichteverteilung in Alkyl-arylaminyloxiden	83
F.III.	Bestimmung von Spindichten bei ^{17}O -markierten Dialkylaminyloxiden	84
F.IV.	^{17}O -Markierung und Spindichteverteilung in Diarylaminyloxiden	86
F.IV.1.	Darstellung von ^{17}O -markierten Diarylaminyloxiden	86
F.IV.2.	Diskussion der Spindichteverteilung in Diaryl- aminyloxiden	90
F.V.	^{17}O -Markierung und Spindichteverteilung in Amidinyloxiden	91
F.V.1.	Darstellung von ^{17}O -markierten Amidinyloxiden	91

F.V.2.	Diskussion der Spindichteverteilung in Amidinyl-oxiden	95
F.VI.	^{17}O -Markierung und Spindichteverteilung in Acylaminyl-oxiden	95
F.VI.1.	Darstellung und Kopplungskonstanten des ^{17}O -markierten N-Acetyl-N-tert-butyl-aminyl-oxids	96
F.VI.2.	Spindichteverteilung in Acylaminyl-oxiden	97
F.VII.	^{17}O -Markierung und Spindichteverteilung im N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyl-oxid	99
F.VII.1.	Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin	100
F.VII.2.	Kopplungskonstanten und Spindichteverteilung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyl-oxids	102
F.VII.3.	Quantenmechanische Berechnung der Spindichteverteilung von Vinylaminyl-oxiden nach dem HMO-McLachlan-Verfahren	104
F.VIII.	Spindichteberechnung nach McLachlan für Acylaminyl-oxide	106
F.IX.	Einfluß von Methoxycarbonylgruppen auf die Spindichteverteilung von Vinylaminyl-oxiden	106
G.	<u>Zusammenfassung</u>	109
H.	<u>Experimenteller Teil</u>	112
H.I.	Vorbemerkungen	112

H.II.	Ausgangsverbindungen und Hilfssubstanzen	113
H.III.	Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren	114
H.IV.	Darstellungsmethoden	115
H.IV.1.1.	Darstellung des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxy- carbonyl)-äthyliden-amin-N-oxids <u>10</u>	115
H.IV.1.2.	Darstellung des Vinylaminyloxids <u>11</u>	115
H.IV.1.3.	Darstellung des Bisnitrons <u>33</u>	116
H.IV.2.	Darstellung des (2-tert-Butyl-3,4,5-tri- methoxycarbonyl)-2,3-dihydroisoxazol-3-yl-essig- säuremethylesters <u>18</u>	117
H.IV.3.1.	Darstellung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl- 1-phenyl)-äthyliden-amin-N-oxids <u>42</u>	118
H.IV.3.2.	Darstellung des Cycloadditionsproduktes <u>43</u> durch Reaktion von <u>42</u> mit Acetylendicarbon- säuredimethylester	119
H.IV.4.1.	Darstellung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfo- nyl-1-phenyl)-vinylaminyloxids <u>44</u>	120
H.IV.4.2.	Dimerisierung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfo- nyl-1-phenyl)-vinylaminyloxids <u>44</u>	120
H.IV.5.1.	Darstellung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfo- nyl)-äthyliden-amin-N-oxids <u>50</u>	121
H.IV.5.2.	Darstellung des Cycloadditionsproduktes <u>51</u> durch Reaktion des Nitrons <u>50</u> mit Acetylendicarbon- säuredimethylester	122

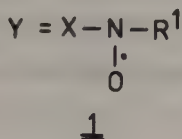
H.IV.5.3.	Darstellung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfo- nyl)-vinylaminyloxids <u>52</u>	122
H.IV.5.4.	Dimerisierungsreaktion des Vinylaminyloxids <u>52</u>	123
H.IV.6.	Reaktion von Propiolsäuremethylester <u>57</u> mit tert-Butylhydroxylamin	124
H.IV.7.	Reaktion von Phenylpropiolsäureester <u>62</u> mit tert-Butylhydroxylamin	125
H.IV.8.	Reaktion von Phenylpropiolsäurenitril mit tert-Butylhydroxylamin	125
H.IV.9.1.	Darstellung des 2:2-Adduktes <u>79</u> aus N-Phenyl- hydroxylamin und Acetylendicarbonsäuredimethyl- ester	126
H.IV.9.2.	Oxidation des 2:2-Adduktes <u>79</u> zum Aminyloxid <u>85</u>	126
H.IV.10.	Reaktion von p-Methoxyphenylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Enaminketon <u>88</u>	127
H.IV.11.1.	Reaktion von 2,5-Di-tert-butylphenylhydroxyl- amin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Enaminketon <u>89</u>	128
H.IV.11.2.	Darstellung des N-Aryl-enaminylradikals <u>90</u>	128
H.IV.12.1.	Reaktion von Benzolsulfonylacetylen <u>49</u> mit Phenylhydroxylamin	129
H.IV.12.2.	Darstellung des cyclischen Aminyloxids <u>93</u>	129
H.IV.13.1.	Reaktion von Benzolsulfonyl-phenylacetylen mit Phenylhydroxylamin zum Nitron <u>94</u>	129

H.IV.13.2.	Reaktion des N-Arylnitrons <u>94</u> mit Acetylen- dicarbonsäuredimethylester	130
H.V.1.	Darstellung von ^{17}O -markierten Aminyloxiden aus Aminylradikalen	131
H.V.2.	Darstellung des Tetrazens <u>138</u>	133
H.V.3.	Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butyl- hydroxylamin und ^{17}O -markiertem Nitron <u>50a</u>	134
I.	Literaturverzeichnis	136

A Einleitung und Problemstellung

A.I. Vinylaminyloxide

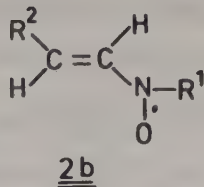
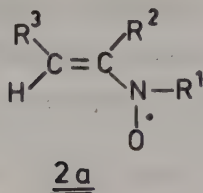
Aminyloxide mit konjugierten, nicht aromatischen π -Systemen waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.



	a	b	c	d	e
X	C	C	C	N	N
Y	O	R ³ -N	$\begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \\ R^3-C \end{array}$	$\begin{array}{c} R^4 \\ \diagup \\ R^3-C \end{array}$	R ³ -N

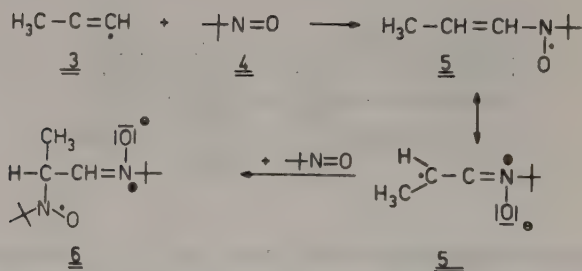
Ausführlich untersucht worden sind bisher Verbindungen mit konjugierten Acylgruppen 1a ^{1,2)}, -Azomethingruppen 1b ³⁻⁸⁾, -disubstituierten Vinylgruppen 1c ^{5,9,10)} und Hydrazonylgruppen ¹¹⁻¹³⁾. Alle Versuche zur Darstellung von Triazenyl-1-oxiden waren bisher erfolglos ^{4,12,14,15)}.

Zu Beginn dieser Arbeit existierten noch keine Beispiele von Vinylaminyloxiden der Art 2a und 2b :



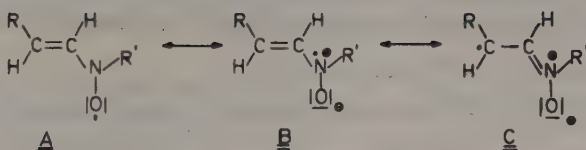
Die bei ihrer Darstellung auftretenden Schwierigkeiten haben ihre Ursache in der großen Reaktivität solcher Vinylaminyloxide am β -C-Atom der Vinylgruppe.

Recht eindrucksvoll wird dies durch eine Beobachtung von Perkins et al ¹⁶⁾ gezeigt, der beim Versuch der Darstellung eines Vinylaminyloxids vom Typ 2b durch Reaktion von 1-Propenyl-Radikalen 3 mit $[D_9]$ -2-Methyl-2-nitrosopropan 4 nur ein Sekundärradikal der Struktur 6 nachweisen konnte :



Dieses Beispiel zeigt neben der Schwierigkeit der Darstellung von am β -C-Atom sterisch nicht abgeschirmten, planaren Vinylaminyloxiden deren nucleophile Eigenschaften gegenüber Nitrosoverbindungen.

Das besondere Interesse an solchen Vinylaminyloxiden ergab sich zunächst aus dem Bestreben, fundierte Aussagen über das Ausmaß der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe zu machen (entsprechend Grenzformel C) :



Mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) ¹⁷⁾ sollte es nämlich möglich sein, aus der Protonenkopplungskonstanten a_{C-H}^H eine Aussage über die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe und gegebenenfalls auch am α -C-Atom (für 2b) der Vinylgruppe abzuleiten :

$$a_{C-H}^H = Q_{C-H}^H \cdot S_{C-H}^C \quad (1)$$

Außer der Darstellung und der ESR-spektroskopischen Untersuchung solcher Vinylaminyloxide erschien es besonders interessant, deren Reaktionen näher zu untersuchen. Zwei Reaktionsarten waren dabei von besonderem Interesse :

- a) Reaktionen unter Erhalt der Radikalfunktionen
- b) Reaktionen unter Verlust der Radikalfunktionen (Dimerisierungsreaktionen)

A.II. Empirische Ermittlung der Spindichteverteilung in Aminyloxiden

Während S_{C-H}^C eindeutig durch die McConnell-Beziehung (1) bestimmbar ist, waren vernünftige Aussagen über S^O und S^N bisher nicht möglich. Man kann zwar für S^N die Karplus-

Fraenkel-Beziehung (2)¹⁸⁾ formulieren, da aber sowohl die Q-Parameter als auch ρ^O unbekannt sind, ist dessen Anwendung zur Ermittlung von ρ^N nicht möglich.

Da bisher nur wenige ¹⁷O-Markierungen an Aminyloxiden durchgeführt worden sind⁵³⁻⁵⁸⁾, existieren zur Bestimmung von ρ^O nach der Karplus-Fraenkel-Beziehung (3) noch weniger Anhaltspunkte :

$$a^N = Q_{NN}^N \cdot \rho^N + Q_{OO}^N \cdot \rho^O \quad (2)$$

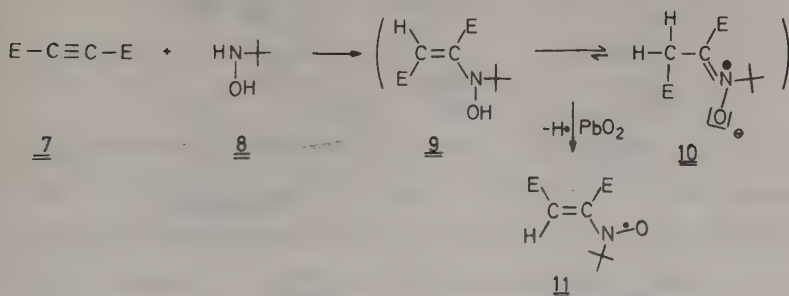
$$a^O = Q_{OO}^O \cdot \rho^O + Q_{NN}^O \cdot \rho^N \quad (3)$$

Um sichere Aussagen über die Spindichte Verteilung innerhalb der Aminyloxidgruppe (ρ^O und ρ^N) machen zu können, mußten also die Q-Parameter bestimmt werden. Außerdem war deren Gültigkeit zu überprüfen. Dazu wiederum war die ¹⁷O-Markierung von möglichst vielen Aminyloxidtypen notwendig.

B Darstellung und Eigenschaften von Vinylaminyloxiden

B.I. Darstellung des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxycarbonyl)-vinylaminyloxids

Schon K. Stork ¹⁹⁾ fand, als er Acetylendicarbonsäuredimethylester 7 mit tert-Butylhydroxylamin 8 versetzte und die Reaktionsmischung mit Bleidioxid oxidierte, ein Gemisch zweier Aminyloxide ($a^N = 8,6 \text{ G (1N)}$, $a^H = 6,5 \text{ G (1H)}$, $a^H = 0,45 \text{ G (3H)}$ und $a^N = 13,9 \text{ G (1N)}$, $a^H = 2,0 \text{ G (1H)}$), von denen er dem ersteren die Struktur 11 zuordnete :

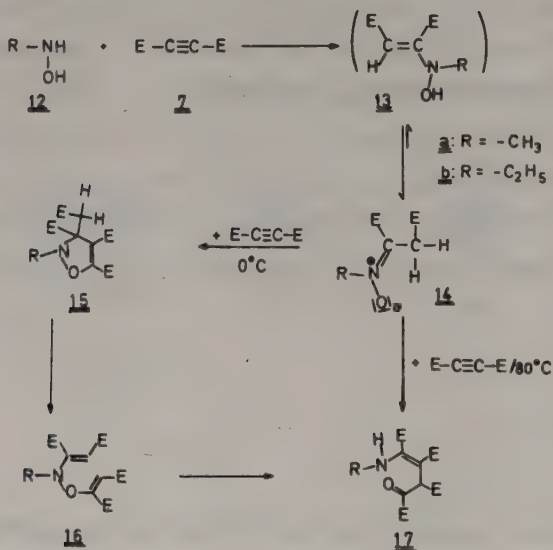


Da die Vorstufe 10 nicht isoliert worden war und zudem ein weiteres Radikal auftrat, erschien eine ausführlichere Untersuchung sowohl der Additionsreaktion als auch der durch Oxidation entstandenen Aminyloxide zur eindeutigen Absicherung der Struktur 11 erforderlich.

B.I.1. Reaktionen von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit tert-Butylhydroxylamin

Reaktionen von Methyl- und Aethylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester sind von Winterfeldt et al ²⁰⁻²²) ausführlich untersucht worden.

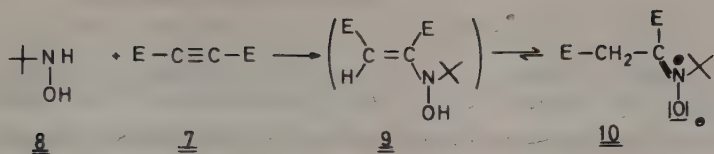
Das folgende Reaktionsschema (4) zeigt die von ihnen gefundenen Reaktionen :



Sowohl die Nitrone 14 als auch die Enaminketone 17 und die bei 0°C stabilen 2:1-Addukte 15 konnten isoliert werden.

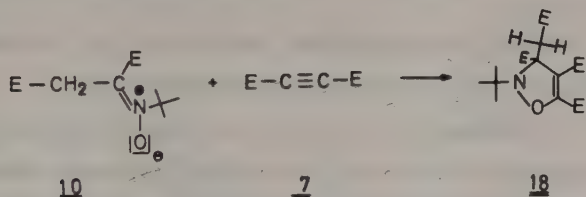
Alle Versuche, durch Oxidation des Nitrons 14a (R = CH₃) ein Vinylaminyloxid zu erhalten, schlugen fehl.

Ganz analog sollte auch die Reaktion von tert-Butylhydroxylamin 8 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 7 verlaufen :



Im Gegensatz zu 14 war eine Isolierung des Nitrons 10 nicht möglich.

Bei Raumtemperatur wurde lediglich ein der Struktur 15 analoges Cycloadditionsprodukt 18 erhalten :



Das Cycloadditionsprodukt 18 konnte eindeutig sowohl durch eine Elementaranalyse als auch ¹H-NMR-, IR-, UV- und massenspektroskopisch identifiziert werden. Es ist sehr temperaturbeständig, so daß thermische Ringöffnungsreaktionen zum Enaminketon, wie sie bei der entsprechenden N-Methyl- und N-Aethylverbindung auftraten (Schema 4), nicht beobachtet werden konnten.

Obwohl eine Isolierung des Nitrons 10 nicht möglich war, gelang dessen ¹H-NMR-spektroskopischer Nachweis.

Dazu wurde zu einer Lösung von 7 in kaltem Deuteriochloroform eine äquimolare Menge einer kalten Lösung von tert-Butylhydroxylamin 8 in Deuteriochloroform zugesetzt.

Dem ¹H-NMR-Spektrum, das sofort nach Reaktionsbeginn aufge-

nommen wurde, konnten folgende Signale entnommen werden :

$$\begin{array}{ll} \delta = 1,60 \text{ ppm (N-tert-Butyl) } & \delta = 3,53 \text{ ppm (-CH}_2 \text{) } \\ \delta = 3,67 \text{ ppm (-O-CH}_3 \text{) } & \delta = 3,87 \text{ ppm (-O-CH}_3 \text{) } \end{array}$$

Der Vergleich mit dem von Winterfeldt et al dargestellten Nitron 14a (R = CH₃) zeigt eine sehr gute Uebereinstimmung und sichert damit die vorgeschlagene Struktur 10 weitgehend ab :

$$\begin{array}{ll} \delta = 4,20 \text{ ppm (N-CH}_3 \text{) } & \delta = 3,57 \text{ ppm (-CH}_2 \text{) } \\ \delta = 3,65 \text{ ppm (-O-CH}_3 \text{) } & \delta = 3,81 \text{ ppm (-O-CH}_3 \text{) } \end{array}$$

Gestützt wird die Nitronstruktur auch durch die Lösungsmittelabhängigkeit der längstwelligen UV-Absorption :

So wurde in Cyclohexan $\lambda_{\text{max}} = 284,1 \text{ nm}$ und in Methanol $\lambda_{\text{max}} = 278,9 \text{ nm}$ gefunden; dies sind für Nitrone typische Bereiche ^{23, 24}). Die Abhängigkeit der λ_{max} -Werte bei Nitronen von der Polarität der Lösungsmittel ist schon lange bekannt. Erklärt wird dieser Effekt durch eine Herabsetzung der Energie des Grundzustandes durch polare Lösungsmittel. Durch diese Stabilisierung des Grundzustandes muß, falls die angeregten Zustände weniger stark beeinflußt werden, eine hypsochrome Verschiebung von λ_{max} resultieren. Diese Eigenschaft zeigt auch das durch 10 beschriebene Nitron.

B.I.2. Oxidation des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxycarbonyl)
äthyliden-amin-N-oxids

Nachdem die Nitronstruktur 10 für das 1:1-Addukt aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und tert-Butylhydroxylamin als gesichert gelten konnte, wurde durch Oxidation mit Bleidioxid in Aether daraus das Vinylaminyloxid 11 dargestellt.

Das erhaltene ESR-Spektrum (Abb.1) konnte mit den Kopplungskonstanten $a^N = 8,6 \text{ G (1N)}$; $a^H = 6,5 \text{ G (1H)}$; $a^H = 0,45 \text{ G (3H)}$ und einer Linienbreite von $0,14 \text{ G}$ gut rekonstruiert werden :

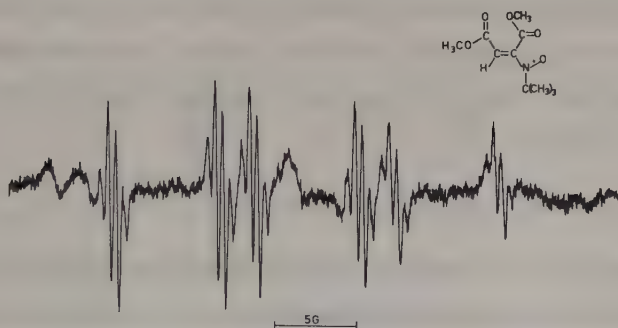


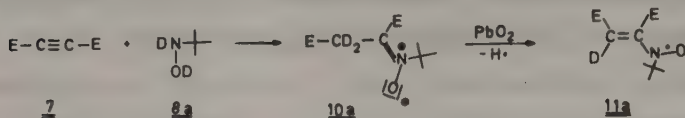
Abbildung 1 ESR-Spektrum von 11 in Aether

Die Halbwertszeit dieses Aminyloxids betrug bei Raumtemperatur in Aether etwa zwei Stunden.

Der g-Faktor ($g = 2,0060 \pm 0,0002$) weist das dargestellte Radikal eindeutig als Aminyloxid aus ²⁵⁾.

Die mit 0,45 G koppelnden Protonen müssen einer Methoxycarbonylgruppe zugeordnet werden.

Daß die große Protonenkopplungskonstante (6,5 G) vom β -ständigen Wasserstoffatom der Vinylgruppe herrührt, wurde durch folgenden Versuch gezeigt :



Addiert man nämlich Di-deutero-tert-butylhydroxylamin 8a an Acetylendicarbonsäuredimethylester 7 und oxidiert das entstandene Nitron 10a mit Bleidioxid, so läßt sich ESR-spektroskopisch ein Aminyloxid 11a mit folgenden Kopplungskonstanten nachweisen :

$$a^{\text{N}} = 8,6 \text{ G (1N)} ; a^{\text{H}} = 0,45 \text{ G (3H)} ; a^{\text{D}} = 1,0 \text{ G (1D)}$$

Berücksichtigt man, daß bei gleicher Spindichte am Kohlenstoffatom eine Deuteriumkopplungskonstante um den Faktor 6,5 kleiner ist als eine entsprechende Protonenkopplungskonstante, so entspricht einer D-Kopplung von 1,0 G eine H-Kopplung von 6,5 G. Dem gefundenen Aminyloxid muß also die Struktur 11a zugeordnet werden.

Die Strukturaufklärung des im ESR-Spektrum (Abb.1) neben dem Vinylaminyloxid 11 in geringerer Konzentration auftretenden Radikals wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit behandelt werden.

B.I.3. Diskussion der Kopplungskonstanten

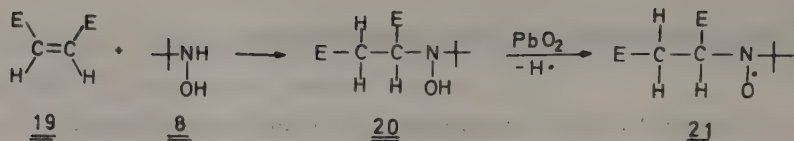
Mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) ist es möglich, die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe in 11 abzuschätzen. Für die gefundene Protonenkopplungskonstante $a^H = 6,5$ G errechnet sich mit $Q_{C-H}^H = -27$ G eine Spindichte von $\rho = 0,24$. Der Wert zeigt eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe. Dies läßt auf eine ebene, bzw. nur gering um die C-N-Bindung verdrehte Struktur schließen.

Eine Erklärung dafür können Konformationsbetrachtungen geben :



Am Molekülmodell läßt sich leicht erkennen, daß B zu einer ebenen Struktur führt. Eine Konformation A dagegen sollte um die C-N-Bindung verdreht sein. Damit wäre jedoch die gefundene große Kopplungskonstante des Protons am β -C-Atom der Vinylgruppe nicht vernünftig erklärbar.

Außerdem müßte bei einer bemerkenswerten Verdrehung um die C-N-Bindung eine größere Stickstoffkopplungskonstante resultieren, die in der Größenordnung des Aminyloxids 21 liegen sollte ($a^N = 14,0$ G (1N) ; $a^H = 2,4$ G (1H)). 21 wurde durch Umsetzung von Maleinsäuredimethylester 19 mit tert-Butylhydroxylamin und anschließender Oxidation des Reaktionsgemisches mit Bleidioxid in Aether erhalten :



B.I.4. Reaktionen des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxycarbonyl)-vinylaminyloxids

Um die Eigenschaften des dargestellten Vinylaminyloxids 11 näher kennenzulernen, sollten einige Reaktionen untersucht werden.

Folgende Vorbemerkung ist dazu notwendig :

Die ausgeprägten Elektronendonatoreigenschaften und die damit verbundene hohe Reaktivität am β -C-Atom von Vinylaminyloxiden wurde bereits in Abschnitt A.I. erwähnt.

Durch die als Elektronenacceptor fungierende Methoxycarbonylgruppe am β -C-Atom der Vinylgruppe wird diese Reaktivität verringert, so daß eine ESR-spektroskopische Untersuchung von 11 möglich wurde. Die Frage, in welchem Ausmaße ein solcher Substituent den Charakter des Aminyloxids 11 beeinflußt, ist schwer zu beantworten, da Reaktionen von Vinylaminyloxiden, bis auf eine Ausnahme ¹⁶⁾, noch nicht näher untersucht worden sind.

In diesem Zusammenhang erschienen einerseits Spin-Abfangreaktionen (spin trapping) mit Nitrosoverbindungen und Nitronen, andererseits aber auch die Dimerisierungsreaktion

interessant.

B.I.4.1. Reaktionen mit Nitrosoverbindungen

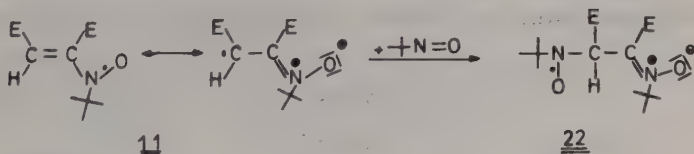
Die von Perkins ¹⁶⁾ gefundene Reaktion des Vinylaminyloxids 5 mit [D₅]-2-Methyl-2-nitrosopropan sollte auch mit dem Vinylaminyloxid 11, das in Lösung mehrere Stunden stabil war, durchgeführt werden.

Deshalb wurde zunächst das Aminyloxid 11 auf dem schon beschriebenen Wege durch Oxidation des Nitrons 10 mit Bleidi-oxid in Aether dargestellt und ESR-spektroskopisch nachge- wiesen.

Nach Zugabe von 2-Methyl-2-nitrosopropan 4 zu obiger Lösung konnte das allmähliche Entstehen eines neuen Aminyloxids 22 beobachtet werden.

Dem ESR-Spektrum (Abb. 2) sind die Kopplungskonstanten $a^N = 13,6 \text{ G (1N)}$; $a^H = 2,1 \text{ G (1H)}$ zu entnehmen.

Gleichzeitig mit dem Anwachsen der Radikalkonzentration die- ses sich bildenden Aminyloxids 22 konnte das Verschwinden des Vinylaminyloxids 11 beobachtet werden :



Nach etwa fünfzehn Minuten waren die Signale des Vinylaminyl-oxids völlig verschwunden.

Das fünf Minuten nach Zugabe von 2-Methyl-2-nitrosopropan erhaltene ESR-Spektrum ist in Abb. 2 dargestellt :

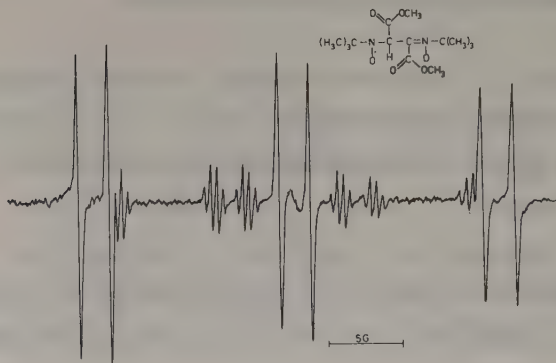
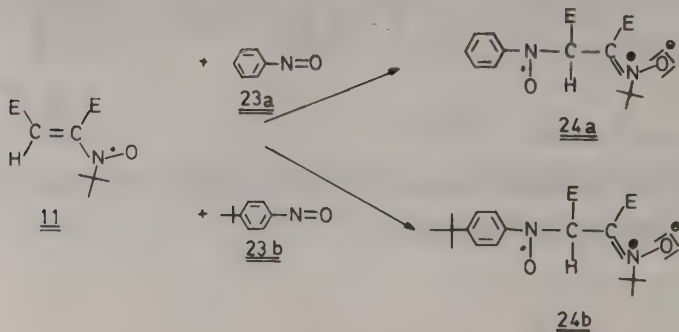


Abbildung 2 ESR-Spektrum von 22 in Aether

Eine ganz analoge Reaktion wurde durch Zugabe von Nitrosobenzol 23a und p-tert-Butylnitrosobenzol 23b zu einer Lösung des Vinylaminyloxids 11 gefunden.

Die Reaktivität dieser aromatischen Nitrosoverbindungen war deutlich größer, was mit der im Vergleich zu aliphatischen Nitrosoverbindungen erhöhten Elektrophilie im Einklang steht:



Die ESR-Spektren der Aminyloxide 24a und 24b (Abb.3a und 3b) weisen jeweils drei Liniengruppen auf, so daß die Stickstoffkopplungskonstanten (a^N) leicht ermittelt werden können :

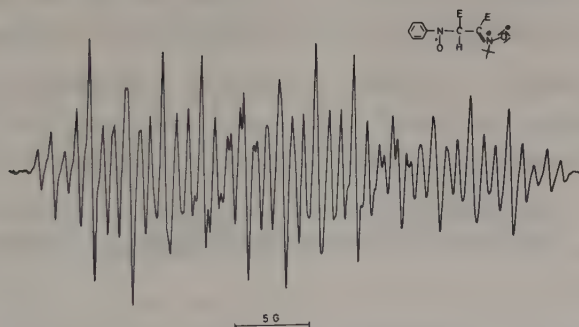


Abbildung 3a ESR-Spektrum von 24a in Aether

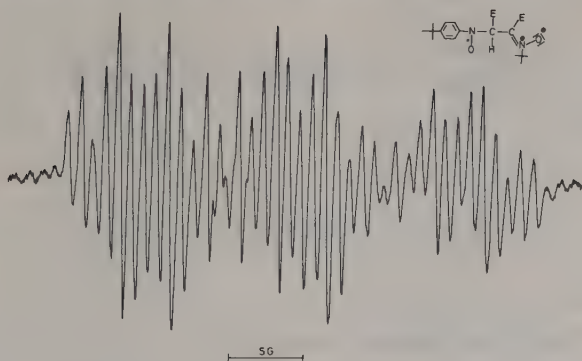


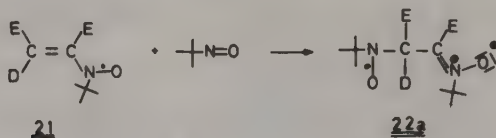
Abbildung 3b ESR-Spektrum von 24b in Aether

Außer den Protonenkopplungen des Phenylkerns ist noch eine weitere Protonenkopplung zu erkennen, die von dem am α -C-Atom befindlichen Wasserstoffatom herrührt.

	a_{NO}^{N}	$a_{\text{O,P}}^{\text{H}}$	a_{m}^{H}	a_{C}^{H}
<u>24a</u>	10,55	2,6	0,9	5,18
<u>24b</u>	10,60	2,5	0,9	3,40

Tabelle 1 Kopplungskonstanten der Radikale 24 in Gauß

Daß der Angriff der Nitrosoverbindungen am β -C-Atom der Vinylgruppe erfolgt, konnte durch Reaktion von 2-Methyl-2-nitrosopropan mit dem am β -C-Atom deuterierten Vinylaminyl-oxid 21 gezeigt werden. Die ESR-spektroskopisch gefundenen Kopplungskonstanten ($a^{\text{N}} = 13,7 \text{ G}$; $a^{\text{D}} = 0,3 \text{ G}$) stehen mit einer dem Aminyloxid 22 analogen Struktur 22a im Einklang :



B.I.4.2. Reaktionen mit Nitronen

K. Stork ¹⁹⁾ fand, daß das Verhältnis der Signale der beiden durch Oxidation des Nitrons 10 entstehenden Radikale von den

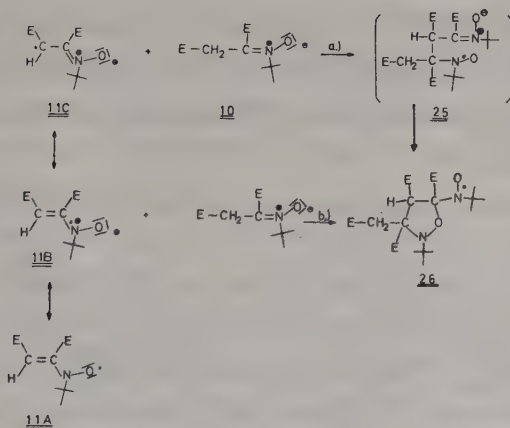
Reaktionsbedingungen abhängig war. Das zweite Radikal zeigte die Kopplungskonstanten $a^N = 13,9 \text{ G (1N)}$ und $a^H = 2,0 \text{ G (1H)}$.

Nachdem die hohe Reaktivität von 11 gegenüber Elektrophilen durch die Reaktionen mit Nitrosoverbindungen deutlich geworden war, lag es nahe, die Bildung dieses Radikals in einer Reaktion des Vinylaminyloxids 11 mit noch in der Lösung befindlichem nicht oxidierten Nitron 10 zu suchen.

Daher wurde zu einer ätherischen Lösung des Vinylaminyloxids 11, die kein überschüssiges Oxidationsmittel mehr enthielt, eine ätherische Lösung des Nitrons 10 zugesetzt.

Nach gelindem Erwärmen konnte das Verschwinden des Vinylaminyloxids 11 und das Entstehen des Sekundärradikals ($a^N = 13,9 \text{ G (1N)}$; $a^H = 2,0 \text{ G (1H)}$) beobachtet werden.

Die im nächsten Abschnitt beschriebene Reaktion des Vinylaminyloxids mit einem N-Arylnitron führt zur Formulierung eines cyclischen Aminyloxids der Struktur 26. Für die Bildung von 26 müssen zwei alternative Mechanismen diskutiert werden:



Mechanismus a) :

Zunächst reagiert das Vinylaminyloxid 11 im ersten Reaktionsschritt analog wie mit Nitrosoverbindungen in einer spin-trapping-Reaktion zum Aminyloxid 25. Eine zweite spin-trapping-Reaktion führt dann zum ESR-spektroskopisch nachweisbaren cyclischen Aminyloxid 26.

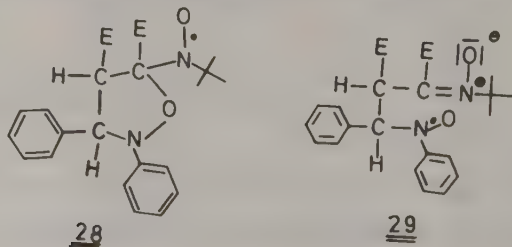
Mechanismus b) :

In diesem Falle würde das Vinylaminyloxid 11 aus den Grenzformeln 11A bzw. 11B durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit dem Nitron 10 direkt das cyclische Aminyloxid 26 liefern.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktionsfähigkeit gegenüber Nitronen und um eine alternative Struktur 25 für das Sekundärradikal auszuschließen, wurde das Vinylaminyloxid 11 mit dem N-Benzyliden-anilin-N-oxid 27 umgesetzt. Dabei konnte ein Aminyloxid 28 nachgewiesen werden, dessen ESR-Spektrum lediglich eine Stickstoffkopplungskonstante von $a^N = 13,8 \text{ G}$ zeigte.

Sowohl der Wert von a^N als auch das Fehlen der Protonenkopplungen eines Phenylkerns deuten auf ein Aminyloxid der Struktur 28 hin und schließen ein Aminyloxid der Struktur 29 eindeutig aus.

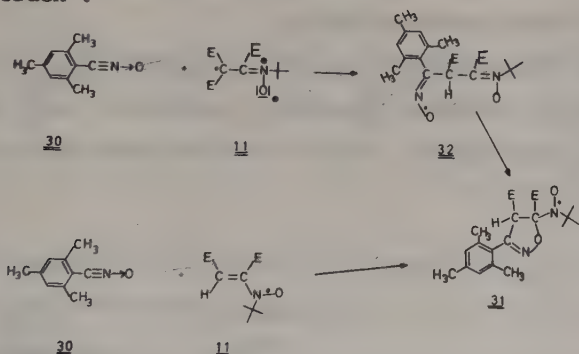
Damit wird die cyclische Struktur für das Aminyloxid 26 gerechtfertigt:



Die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen den beiden zur Bildung von 26 diskutierten Mechanismen a) und b) besteht jedoch nicht.

B.I.4.3. Reaktion mit Nitriloxiden

Dem durch die Reaktion von 2,4,6-Trimethyl-benzoesäurenitril-oxid 30 mit dem Vinylaminyloxid 11 erhaltenen und ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Radikal muß die Struktur 31 zugeordnet werden :



Das ESR-Spektrum zeigt außer der Tripletttaufspaltung durch ein Stickstoffatom ($a^{\text{N}} = 13,5 \text{ G}$) keine weiteren Kopplungen. Eindeutige Aussagen über den Mechanismus der Bildung des cyclischen Aminyloxids 31 können nicht getroffen werden, da wiederum analog zur Entstehung von 26 und 29 zwei Möglichkeiten zu diskutieren sind.

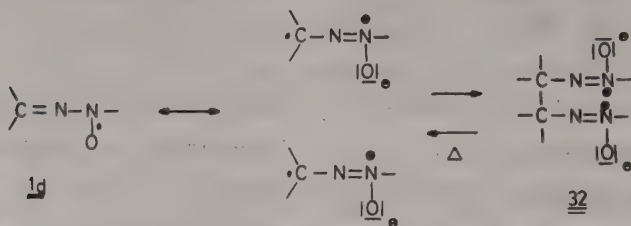
Das Vinylaminyloxid 11 könnte mit dem Nitriloxid 30 in einer spin-trapping-Reaktion zu dem Iminoxyldradikal 32 reagieren, welches sich dann durch einen intramolekularen Ringschluß in das ESR-spektroskopisch nachweisbare Aminyloxid 31 umwandelt. Ein zweiter Reaktionsweg ist durch die Möglichkeit des Nitriloxids zu einer 1,3-dipolaren Cycloaddition (26+30) an

die C-C-Doppelbindung des Vinylaminyloxids gegeben, die ebenfalls zu dem formulierten cyclischen Aminyloxid 31 führt. Da ein Iminoxyradikal der Struktur 32 nicht nachgewiesen werden konnte, sind beide Reaktionswege denkbar.

B.I.4.4.1. Dimerisierung des Vinylaminyloxids 11

Bisher untersuchte Dimerisierungen und Zerfallsreaktionen von verschiedenen Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen verlaufen recht unterschiedlich.

So bilden beispielsweise die Hydrazonyloxide 1d, die überhaupt nur bei erhöhter Temperatur nachweisbar sind, bei Raumtemperatur stabile, durch C-C-Verknüpfung entstandene Dimere 32 ¹¹⁻¹³) :



Ein grundsätzlich anderes Verhalten wird dagegen bei den Amidinyloxiden 1b beobachtet, bei denen stabile Dimere nicht nachgewiesen werden konnten ³¹). Diese zerfallen bei dem Versuch der Aufarbeitung in recht unterschiedliche Produkte.

Wegen der hohen Symmetrie des Dimeren 33 besitzen die beiden tert-Butylgruppen ($\delta = 1,53$ ppm, 18H), jeweils zwei der Methoxycarbonylgruppen ($\delta = 3,73$ ppm, 6H; $\delta = 3,9$ ppm, 6H) und die beiden Methinprotonen ($\delta = 4,86$ ppm, 2H) gleiche chemische Umgebung. Dies ist auch der Grund dafür, warum keine spin-spin-Kopplung der beiden Methinprotonen auftritt.

Das IR-Spektrum zeigt eine breite, intensive Carbonylschwingung zwischen $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$, sowie die Nitronbande bei $\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$.

In dem für Nitrone typischen Bereich ^{23,24)} lagen auch die längstwelligen UV-Absorptionen :

in Cyclohexan : $\lambda_{\text{max}} = 274,8 \text{ nm}$

in Methanol : $\lambda_{\text{max}} = 272,3 \text{ nm}$

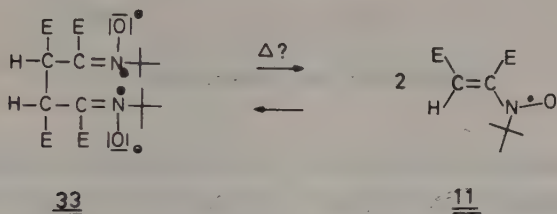
Deren Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels steht ebenfalls in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Im Massenspektrum tritt ähnlich wie bei dem vergleichbaren Dimeren 32 kein M^+ -Peak bei 460 Masseneinheiten auf. Das durch zweimalige Abspaltung von Isobutylen aus dem Dimeren erhältliche Bruchstück von 348 ME ist jedoch vorhanden. Der leichte Verlust von Isobutylen aus N-tert-Butylnitronen unter massenspektroskopischen Bedingungen zeigte sich auch an einer späteren Stelle dieser Arbeit.

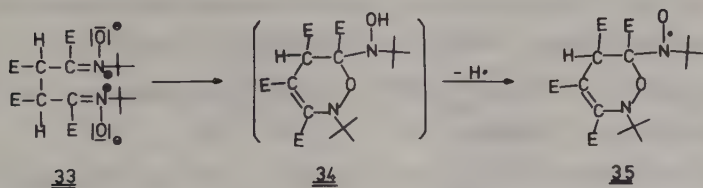
Erwähnt sei schließlich noch das Auftreten des $M^+/2$ -Bruchstücks bei 230 ME.

B.I.4.4.2. Radikalbildung beim Erhitzen des Dimeren 33

Nachdem die Struktur des Dimeren als ein C-C-Verknüpfungsprodukt zweier Vinylaminyloxide 11 charakterisiert worden war, sollte untersucht werden, ob diese Dimerisierung reversibel ist wie beim Bergmann-Oxid 32 :



Eine Lösung des Bisnitrons 33 wurde deshalb unter Luftausschluß in einer Temperaturzelle langsam erhitzt und gleichzeitig das dabei entstehende Radikal ESR-spektroskopisch untersucht. Bei etwa 80°C konnte ein Aminyloxid nachgewiesen werden, dessen ESR-Spektrum außer einer Stickstoffkopplungskonstanten von $a^{\text{N}} = 13,65 \text{ G}$ keine weiteren Kopplungen aufwies. Dieser Versuch zeigt, daß im Gegensatz zum Bergmann-Oxid 32 eine Reversibilität der Dimerisierung ausgeschlossen werden muß :



Für das entstandene Aminyloxid wird die Struktur 35 angenommen. Sowohl die Größe der Stickstoffkopplungskonstanten

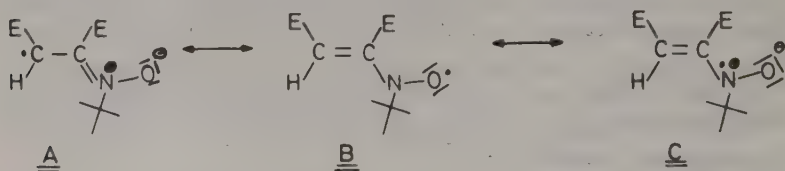
als auch das Fehlen einer Protonenkopplung, führte zur Formulierung von 35.

Da jedoch alle Versuche mißlingen, das cyclische Hydroxylamin der Struktur 34 zu isolieren, muß die Strukturzuweisung 35 mit Vorbehalt gemacht werden.

B.1.4.4.3. Mechanismus der Dimerisierung

Eine plausible Erklärung für die erstaunlich selektiv unter C-C-Verknüpfung ablaufende Dimerisierung zu geben, muß wegen des noch geringen experimentellen Materials ein Versuch bleiben.

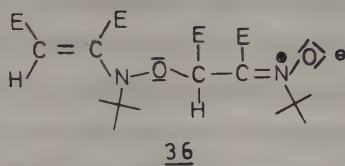
Die bisher gefundenen Reaktionen des Aminyloxids 11 zeigten die hohe Reaktivität am β -C-Atom der konjugierten Vinylgruppe.



Die aus der Grenzformel A zu formulierenden Reaktionen mit Nitrosoverbindungen und unter Vorbehalt mit Nitronen und Nitriloxiden ließen auf einen nucleophilen Charakter des Vinylaminyloxids schließen.

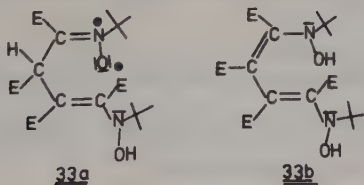
Diese Eigenschaft allein führt jedoch nicht zum Verständnis der Dimerisierungsreaktion.

Die hohe Spindichte an C_β ($\rho_{C_\beta} = 0,24$) verbunden mit der Möglichkeit der Ausbildung einer energetisch günstigen C-C- σ -Bindung macht zwar die Art der Dimerisierung plausibel, erklärt jedoch nicht, warum kein Dimeres der Struktur 36 gefunden wurde :



Daß 33 ein thermodynamisch stabileres Dimerisierungsprodukt darstellt als 36, wird durch folgende Argumentation wahrscheinlich gemacht :

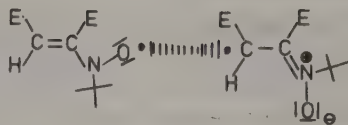
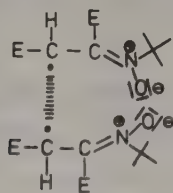
Schon bei der Darstellung von 10 wurde die Bevorzugung der Ausbildung einer Nitronstruktur gegenüber einer spektroskopisch nicht nachweisbaren Vinylhydroxylaminingruppierung beobachtet. Auch für das Dimere 33 konnte ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch lediglich eine Bisnitronstruktur nachgewiesen werden. Die denkbaren Strukturen 33a und 33b traten nicht auf, obwohl bei 33b eine günstigere Konjugationsmöglichkeit bestände :



Ueberträgt man diese Ueberlegungen auf die Dimeren 33 und 36, so läßt sich unter der Voraussetzung ähnlicher C-C- und C-O-Bindungsenergien eine geringere thermodynamische Stabilität für die Struktur 36 abschätzen. Denn dort ist neben einer O-Alkylvinylhydroxylamingruppierung nur eine energetisch günstigere Nitronfunktion vorhanden.

Ein Vergleich der Aktivierungsenergien für die beiden Dimerisierungsreaktionen muß offen bleiben, da die Energieinhalte der Uebergangszustände von vielen, zum Teil sicherlich noch unbekannten Faktoren beeinflusst werden.

Folgende Effekte scheinen jedoch von größerer Bedeutung zu sein :



Bei einem durch A schematisch dargestellten Uebergangszustand zweier Vinylaminyloxide 11 besteht eine günstige Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen β -C-Atom des einen mit dem elektrophileren Sauerstoffatom eines anderen Radikals, die über einen charge-transfer Komplex das Dimere 36 ergeben sollte.

In der durch B beschriebenen Wechselwirkung zweier Vinylaminyloxide sind dagegen die zwei energetisch günstigen Nitronfunktionen schon vorgebildet.

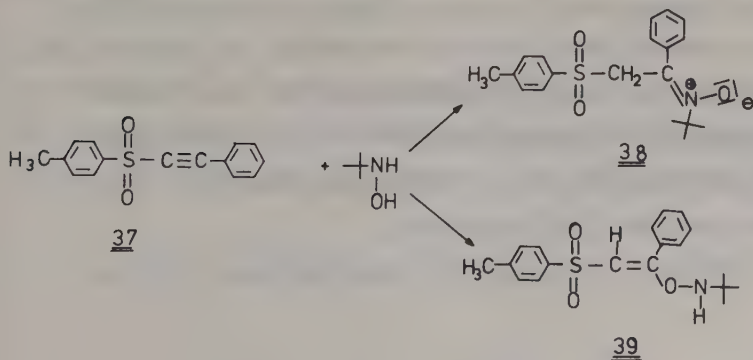
Die Tatsache der C-C-Verknüpfung läßt sich nun so interpretieren, daß der Uebergangszustand bereits in erheblichem Maße die Stabilität des späteren Produktes widerspiegelt, so daß schließlich für die C-C-Verknüpfung die geringere Aktivierungsenergie resultiert.

Ueber den Einfluß der Spindichte Verteilung auf die zwei Dimerisierungsmöglichkeiten können wegen der bisher noch nicht durchführbaren ^{17}O -Markierung des Aminyloxidsauerstoffs und der Unkenntnis des Einflusses der Methoxycarbonylgruppen keine fundierten Aussagen gemacht werden.

Die Unvollkommenheit dieses groben Konzeptes wird sich jedoch an einer späteren Stelle dieser Arbeit bei einer Untersuchung der Dimerisierungsreaktion eines ähnlichen Vinylaminyloxids zeigen.

B.II. Darstellung und Eigenschaften des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl) vinylaminyloxids

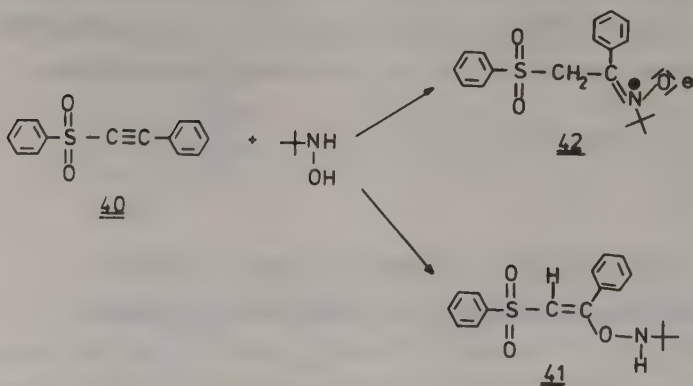
Vor kurzem beschrieben J.B.F.N. Engberts et al³²⁾ Reaktionen von p-Tolylphenylacetylen mit tert-Butylhydroxylamin :



Durch Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnten sowohl das Nitron 38 als auch das N-tert-Butyl-O-(2-tolylsulfonyl-1-phenyl)vinyl-hydroxylamin 39 isoliert werden.

Auf Grund vorangegangener Ergebnisse dieser Arbeit sollte durch Oxidation eines solchen Nitrons 38 ein durch Elektronenacceptorsubstituenten stabilisiertes Vinylaminyloxid darstellbar sein.

B.II.1. Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Phenylbenzolsulfonylacetylen



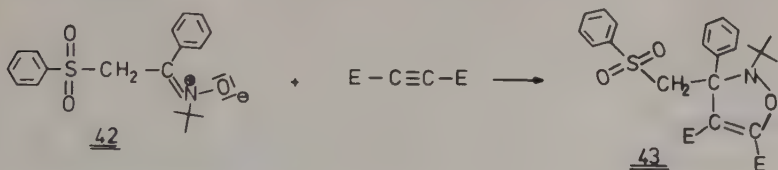
Zur Darstellung des Nitrons 42 wurden tert-Butylhydroxylamin und Phenylbenzolsulfonylacetylen 40 zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionsmischung konnten durch fraktioniertes Umkristallisieren das Nitron der Struktur 42 und das O-substituierte N-tert-Butylhydroxylamin 41 in analysenreiner Form isoliert werden.

Zur eindeutigen strukturellen Unterscheidung beider Pro-

dukte dienten sowohl $^1\text{H-NMR}$ - als auch die IR- und UV-spektroskopischen Methoden :

Während das Nitron 42 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Resonanzen bei $\delta = 1,28 \text{ ppm}$ (s, 9H, tert-Butyl), $\delta = 4,70 \text{ ppm}$ (s, 2H, methylen H), $\delta = 7,40 \text{ ppm} - 8,30 \text{ ppm}$ (m, 10H, aryl H) zeigt und durch Schütteln mit D_2O kein H-D-Austausch stattfindet, läßt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 41 neben den Protonen der tert-Butylgruppe ($\delta = 1,12 \text{ ppm}$), den aromatischen Protonen ($\delta = 7,10 \text{ ppm} - \delta = 7,60 \text{ ppm}$) und einem Vinylproton ($\delta = 6,70 \text{ ppm}$) ein N-H-Proton bei $\delta = 5,45 \text{ ppm}$ erkennen, das nach Behandlung mit D_2O verschwindet. Auch die IR- sowie die UV-Spektren stehen in Uebereinstimmung mit den Strukturen 41 bzw. 42.

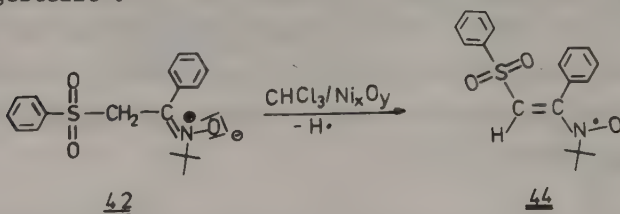
Da Cycloadditionen mit Nitronen sehr gut untersucht worden sind (20-22; 33-37), sollte das erhaltene Nitron 42 zusätzlich durch sein Cycloadditionsprodukt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 7 charakterisiert werden :



Dem isolierten Cycloadditionsprodukt kommt die Struktur 43 zu. Die Strukturzuweisung ergab sich aus den analytischen Daten, dem $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum, sowie dem Massenspektrum.

B.II.2. Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung
des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)-
vinylaminyloxids

Nachdem einerseits durch die analytischen Daten und die spektroskopischen Eigenschaften, andererseits aber auch durch die kurz erwähnte 1,3-dipolare Cycloaddition die Nitronstruktur 42 als gesichert gelten durfte, wurde durch Oxidation mit Nickelperoxid daraus das Vinylaminyloxid 44 dargestellt :



Dem in Chloroform erhaltenen ESR-Spektrum (Abb. 5) ist eine Stickstoff- und eine Protonenkopplungskonstante zu entnehmen :

$$a^{\text{N}} = 10,8 \text{ G (1N) } ; \quad a^{\text{H}} = 5,2 \text{ G (1H) }$$

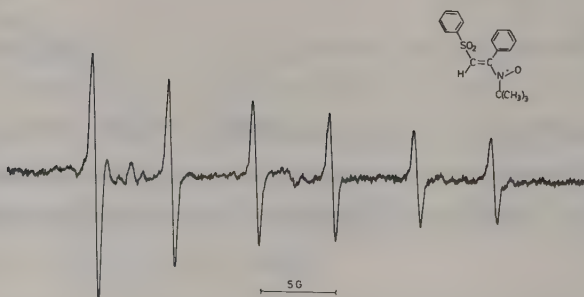


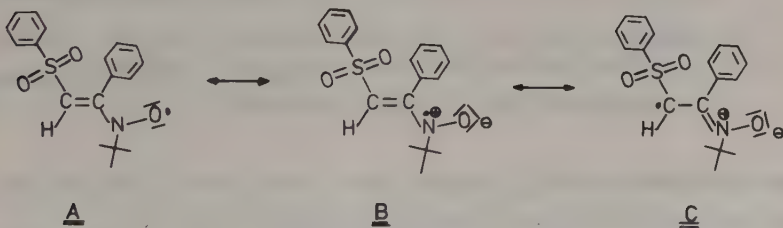
Abbildung 5 ESR-Spektrum von 44 in Chloroform

Eine Bestimmung der Halbwertszeit ergab in Chloroform bei Raumtemperatur den Wert $\tau/2 \approx 10$ Minuten.

Der g-Faktor wurde zu $g = 2,0057 \pm 0,002$ bestimmt und weist damit das Radikal eindeutig als Aminyloxid aus ²⁵⁾.

B.II.3. Diskussion der Kopplungskonstanten

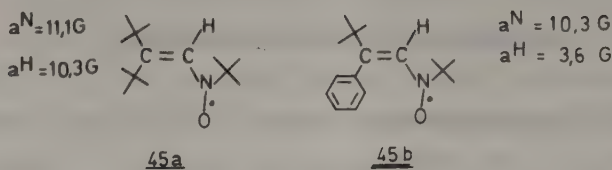
Aus der Protonenkopplungskonstanten ($a^H = 5,2 \text{ G}$) ergibt sich mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) ¹⁷⁾ und $Q_{C-H}^H = -27 \text{ G}$ die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe : $\rho_{C_\beta} = 0,19$. Dieser Wert läßt auf eine große Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die konjugierte Vinylgruppe schließen (Grenzformel C), obwohl der Phenylkern am α -C-Atom der Vinylgruppe zu einer Verdrillung um die C-N-Bindung führen sollte.



Die schon bei dem Vinylaminyloxid 11 (B.I.3.) angestellten Konformationsüberlegungen führen auch hier zu einer plausiblen Erklärung:

Nur in der hier dargestellten Konformation kann das Aminyloxid 44 einer bemerkenswerten Verdrillung um die C-N-Bindung ausweichen, wodurch die relativ hohe Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe ermöglicht wird. Betrachtungen am Molekülmodell rechtfertigen diese Überlegungen.

Eine andere Konformation muß dagegen bei den von W. Ahrens und A. Berndt ¹⁰⁾ dargestellten β -disubstituierten Alkylvinylaminyloxiden 45a und 45b formuliert werden, deren Stickstoffkopplungskonstanten gut mit derjenigen von 44 vergleichbar sind :



Beide Aminyloxide tragen am α -C-Atom der Vinylgruppe ein Wasserstoffatom, so daß die durch 45a und 45b dargestellten Konformationen eine nur gering um die C-N-Bindung verdrehte Struktur ermöglichen.

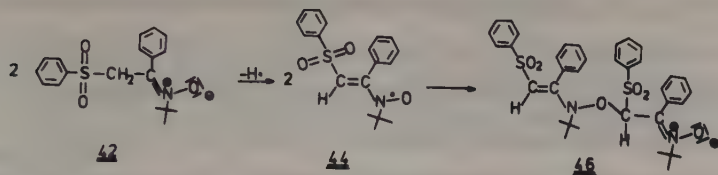
B.II.4. Dimerisierung des N-tert-Butyl-N-(1-phenyl-2-benzolsulfonyl) vinylaminyloxids

Das Vinylaminyloxid 44 zeigte keine spin-trapping-Reaktionen mit Nitrosoverbindungen, Nitronen und Nitriloxiden.

Ob dies eine Folge von intramolekularen Zerfallsreaktionen ist oder in einer schnelleren Dimerisierung begründet liegt, sollte durch präparative Aufarbeitung einer Radikallösung von 44 in Chloroform näher untersucht werden.

Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte ein dimeres Reaktionsprodukt in analytisch reiner Form isoliert werden. Die Auswertung aller spektroskopischer Eigenschaften

ten führte zur Formulierung der Struktur 46 für das Dimere:



Routinemäßig gebräuchliche massenspektroskopische Bedingungen ließen keine Rückschlüsse auf das Molekulargewicht (kein M^+ -Peak) und auf bestimmte Strukturmerkmale zu.

Erst bei Anwendung der äußerst schonenden Methode der Feld-desorption (38-40) wurde mit $M^+ = 660$ Masseneinheiten das Molekulargewicht eines Dimeren gefunden.

Eine zur Strukturaufklärung wichtige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung war wegen des raschen Zerfalls des Dimeren in Lösung mit Schwierigkeiten verbunden. Nur bei schnellem Arbeiten und bei tieferer Temperatur war die Aufnahme des Spektrums möglich (Abb. 6) :

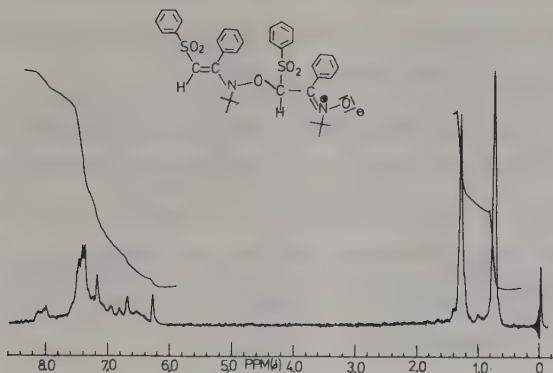


Abbildung 6 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 46 in CDCl_3

Gut zu erkennen sind zwei tert-Butylgruppen bei $\delta = 0,77$ ppm und $\delta = 1,31$ ppm sowie die aromatischen Protonen zwischen $\delta = 6,33$ ppm und $\delta = 8,30$ ppm. Deutlich zeigt sich auch ein Resonanzsignal bei $\delta = 6,30$ ppm, das dem verbleibenden Vinyl- oder Methinproton zugeordnet werden muß. Eines der letzteren tritt im aromatischen Bereich in Resonanz und ist deshalb nur durch die Integrationssummen zu erkennen. Das Verhältnis der Integrationssummen über $\delta = 6,30$ ppm bis $\delta = 8,30$ ppm und $\delta = 0,77$ ppm bis $\delta = 1,31$ ppm ergibt etwa 10,6 : 8,7 bzw. 22 : 18, ist also gut mit der Struktur 46 vereinbar.

Die Aussagekraft des IR-Spektrums zur Strukturaufklärung ist geringer. Erwähnenswert ist das Fehlen von OH- und NH-Schwingungen, sowie eine Absorption bei $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$, die einer Nitrongruppierung zugeordnet werden kann ⁴¹⁾.

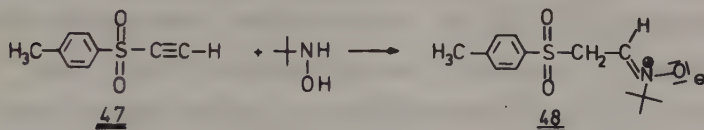
B.II.4.1. Mechanismus der Dimerisierung

Die Bildung des Dimeren 46 muß auf den Angriff des Aminyloxidsauerstoffs des einen an dem β -C-Atom eines zweiten Vinylaminyloxids 44 zurückgeführt werden.

Hier scheint also ein Elektronentransfer vom nucleophilen β -C-Atom des einen Radikals zum elektrophilen O-Atom des anderen Radikals im Uebergangszustand schwerwiegender zu sein als der Effekt, der durch den Verlauf der Reaktion in Richtung auf die beiden energetisch günstigen Nitronfunktionen erreicht würde (Abschnitt B.I.4.4.3.).

B.III. Darstellung und Eigenschaften des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxids

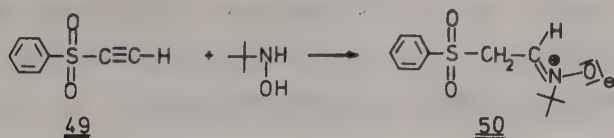
Ebenfalls von Engberts et al ³²⁾ wurde die Darstellung des N-tert-Butyl-(2-p-tolylsulfonyl)äthyliden-amin-N-oxids 48 beschrieben :



Sie erhielten 48 durch Addition von tert-Butylhydroxylamin an p-Tolylsulfonylacetylen 47. Durch Oxidation eines solchen Nitrons sollte ein nur am β -C-Atom der Vinylgruppe monosubstituiertes N-tert-Butyl-vinylaminyloxid der Art 2b zugänglich sein.

B.III.1. Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Benzolsulfonylacetylen

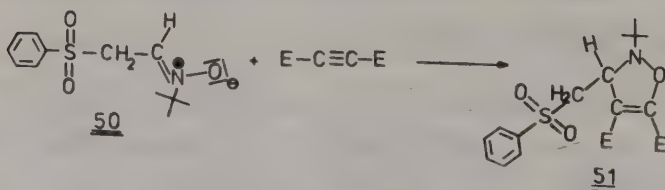
Analog zu dem von Engberts et al beschriebenen Verfahren wurde Benzolsulfonylacetylen mit tert-Butylhydroxylamin umgesetzt. Durch Aufarbeiten der Reaktionsmischung konnte das Nitron 50 in hoher Ausbeute isoliert werden :



Wegen der in B.I.1. zusammengestellten vielfachen Reaktionsmöglichkeiten von Nitronen mußte wiederum große Aufmerksamkeit auf eine eindeutige Strukturaufklärung von 50 gerichtet werden. Eine exakte Elementaranalyse zusammen mit dem durch das Massenspektrum gegebenen Molekulargewicht weisen 50 als ein 1:1-Addukt zwischen der Acetylenverbindung 49 und tert-Butylhydroxylamin aus. Die Nitronstruktur wurde sowohl durch das $^1\text{H-NMR}$ - als auch durch das IR-Spektrum belegt.

Auch die UV-spektroskopischen Daten stehen in bester Uebereinstimmung mit der Struktur 50. Die längstwellige, intensive Absorption liegt im für Nitrone typischen Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 257,6 \text{ nm}$ in Cyclohexan). Auch die beobachtete hypsochrome Verschiebung in Methanol ($\lambda_{\text{max}} = 251,5 \text{ nm}$) ist mit der Nitronstruktur gut vereinbar ^{23,24}).

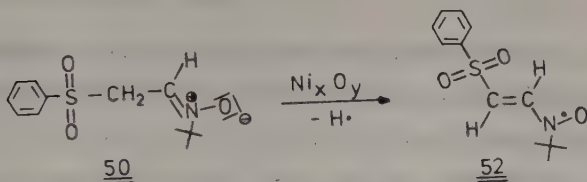
Die auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten formulierte Struktur 50 wird schließlich auch in dessen Verhalten gegenüber Acetylendicarbonsäuredimethylester bestätigt:



Das durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstandene Produkt 51 war isolierbar. Zur Strukturzuweisung dienten neben den analytischen Daten vor allem die spektroskopischen Eigenschaften von 51 ($^1\text{H-NMR}$ -, IR-, MS-Spektren).

B.III.2. Oxidation des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)äthyliden-N-oxids zum Vinylaminyloxid

Nachdem der Strukturbeweis für das Nitron 50 erbracht war, wurde daraus durch Oxidation mit Nickelperoxid in Chloroform das Vinylaminyloxid 52 dargestellt :



Das erhaltene ESR-Spektrum konnte mit den Kopplungskonstanten

$$a^N = 8,2 \text{ G (1N)} ; a^H = 7,3 \text{ G (1H)} ; a^H = 1,65 \text{ G (1H)}$$

gut rekonstruiert werden (Abb. 7) :

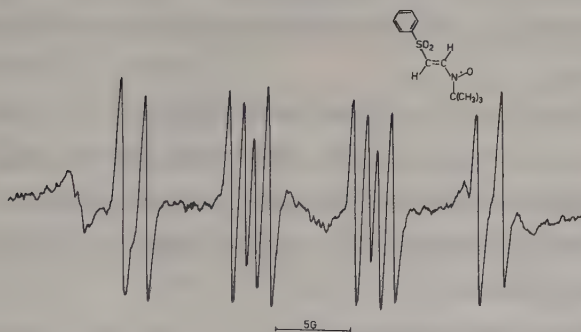


Abbildung 7 ESR-Spektrum von 52 in Chloroform

Die Halbwertszeit des Vinylaminyloxids 52 betrug bei Raumtemperatur in Chloroform etwa zwei Stunden.

Die Bestimmung des g-Faktors ergab $g = 2,0057 \pm 0,0002$.

Er liegt damit in einem für Aminyloxide typischen Bereich²⁵⁾.

B.III.3. Diskussion der Kopplungskonstanten

Eine eindeutige Zuordnung der beiden recht verschiedenen Protonenkopplungskonstanten wird durch den Vergleich mit den am α -C-Atom der Vinylgruppe substituierten Vinylaminyloxiden 11 und besonders 44 möglich, denn die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe sollte wegen Wegfalls des Substituenten am α -C-Atom bei dem Radikal 52 größer sein als bei 44. Folglich muß man die Kopplungskonstante von 7,3 G dem am β -C-Atom der Vinylgruppe befindlichem Wasserstoffatom zuordnen, während das mit 1,65 G koppelnde Proton sich am α -C-Atom befindet. In Übereinstimmung damit steht auch die gegenüber 44 geringere Stickstoffkopplungskonstante des Vinylaminyloxids 52.

Der Versuch einer experimentellen Bestätigung dieser Zuordnung durch Addition von Di-deutero-tert-Butylhydroxylamin an Benzolsulfonylacetylen und Oxidation des entstandenen Nitrons zum Aminyloxid ist wegen der C-H-Acidität der Acetylenverbindung sinnlos.

Mit der McConnell-Beziehung (1) ($Q_{C-H}^H = -27 \text{ G}$) errechnet sich aus der Protonenkopplungskonstanten $a^H = 7,3 \text{ G}$ eine Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe von $S_{C\beta} = 0,27$.

Das ungepaarte Elektron ist also erheblich in die konjugierte

Vinylgruppe delokalisiert.

Da das Vinylaminyloxid 52 sowohl an C_β als auch an C_α der Vinylgruppe ein Wasserstoffatom besitzt, entfällt jegliche sterische Hinderung durch Substituenten, die zu einer verdrillten Struktur und damit zu einer geringeren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons führen sollte.

Eine ebene Struktur steht auch in Uebereinstimmung mit der beobachteten geringen Protonenkopplungskonstanten (1,65) des am α -C-Atom der Vinylgruppe befindlichen Wasserstoffatoms. Denn schon eine verhältnismäßig geringe Verdrillung um die C-N-Bindung würde sich in einer wesentlich größeren C_α -Protonenkopplung äußern. Erklärt wird dies durch den Anteil an Hyperkonjugation ⁴²⁾ in a^H , der wegen der erhöhten Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital am Stickstoffatom und dem C_α -H-Orbital zustande kommt.

Mit dem Vinylaminyloxid 52 ist damit die erste Modellverbindung eines wenig substituierten und damit sterisch ungehinderten, sicherlich planaren N-tert-Butylvinylaminyloxids dargestellt worden ⁴³⁾.

Die mit Hilfe der McConnell-Beziehung errechnete Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe beträgt $S_{C_\beta} = 0,27$.

Da man davon ausgehen kann, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Sulfonylgruppe vernachlässigbar klein ist ⁴⁴⁾, müßte die restliche Spindichte am α -C-Atom und innerhalb der Aminyloxidgruppe konzentriert sein.

Sowohl der notwendige experimentelle Beweis dafür als auch eine Aussage über die Spindichteverteilung innerhalb der Aminyloxidgruppe wird Gegenstand des zweiten Teils dieser

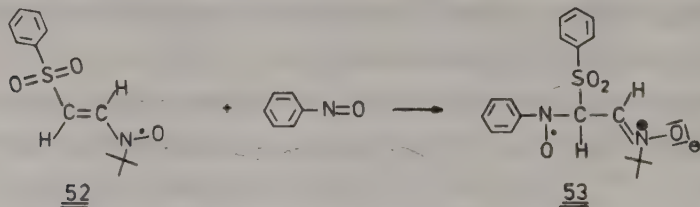
Arbeit sein. Auch der Vergleich mit anderen Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen wird dort behandelt.

B.III.4. Reaktionen des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)vinylaminyloxids

Nachdem sich das Vinylaminyloxid 52 durch eine erhebliche Delokalisierung in die konjugierte Vinylgruppe ausgezeichnet hatte, sollten dessen Reaktionen mit Nitrosoverbindungen und Nitronen, sowie die Dimerisierungsreaktion untersucht werden.

B.III.4.1. Reaktionen mit Nitrosoverbindungen

Nach Zugabe von Nitrosobenzol zu einer Lösung des Vinylaminyloxids 52 in Chloroform konnte das allmähliche Verschwinden des Vinylaminyloxids 52 und die gleichzeitige Bildung eines neuen Aminyloxids beobachtet werden. Diesem muß die Struktur 53 zugeordnet werden; der Mechanismus dieser Reaktion wurde in Abschnitt B.I.4.1. bereits diskutiert :



Das ESR-Spektrum (Abb. 8) ließ sich mit den folgenden Kopplungskonstanten gut rekonstruieren :

$$a^{\text{N}} = 10,45 \text{ G (1N)} ; a^{\text{H}} = 2,4 \text{ G (1H)} ; a_{\text{O,p}}^{\text{H}} = 2,7 \text{ G (3H)} ; \\ a^{\text{H}} = 0,95 \text{ G (2H)}$$

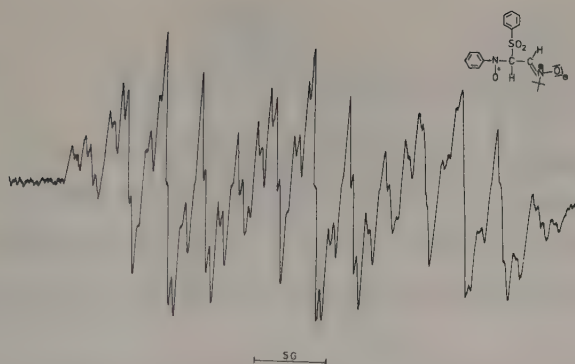


Abbildung 8 ESR-Spektrum von 53 in Benzol

Eine Reaktion mit 2-Methyl-2-nitrosopropan wurde nicht beobachtet. Möglicherweise zeigt dies die gegenüber 11 verringerten Elektronendonatoreigenschaften des Vinylaminyloxids 52.

B. III. 4.2. Reaktionen mit Nitronen

Führt man die Oxidation des Nitrons 50 nicht in Chloroform sondern in Aether oder in Benzol durch, so läßt sich neben dem Vinylaminyloxid 52 ein zweites Aminyloxid 54 in wesentlich höherer Konzentration ESR-spektroskopisch nachweisen (Abb. 9) :

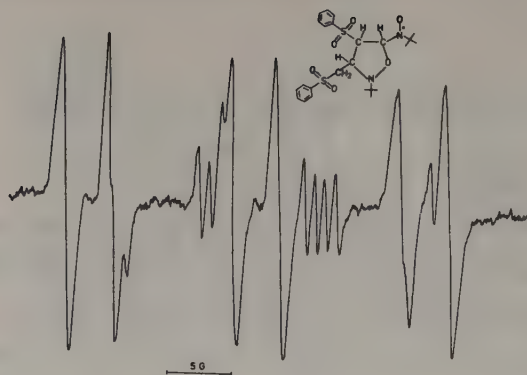
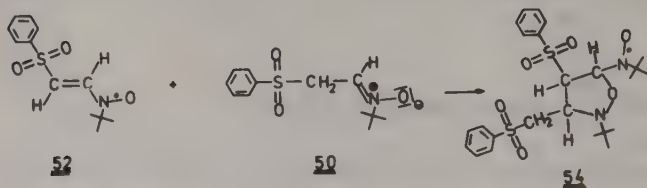


Abbildung 9 ESR-Spektrum von 54 in Aether

Sowohl die gefundenen Kopplungskonstanten ($a^N = 12,7 \text{ G (1N)}$; $a^H = 3,5 \text{ G (1H)}$) als auch die Bildung dieses Radikals durch Reaktion des Vinylaminyloxids 52 mit überschüssigem Nitron 50 in Chloroform führten zum Strukturvorschlag 54 :



In Analogie zur Bildung des Aminyloxids 26 (B.I.4.2.) müssen zwei Reaktionsmechanismen diskutiert werden : Sowohl eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Nitrons 50 an das Vinylaminyloxid 52 als auch eine zweimalige spin-trap-ping-Reaktion würde zum cyclischen Aminyloxid 54 führen.

Reaktionen des Vinylaminyloxids 52 mit dem N-Arylnitron 27 und mit dem Nitriloxid 30 wurden nicht beobachtet.

B.III.4.3. Dimerisierung des Vinylaminyloxids 52

Durch präparative Aufarbeitung einer Lösung des Vinylaminyloxids 52 gelang die Isolierung eines Dimerisierungsproduktes. Dessen Summenformel ($C_{24}H_{32}N_2O_6S_2$) folgte aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum (Felddesorptionsverfahren ³⁸⁻⁴⁰).

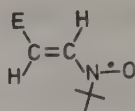
Eine zur Strukturaufklärung unerläßliche NMR-spektroskopische Analyse war jedoch auch bei tiefen Temperaturen nicht möglich, da das Dimerisierungsprodukt sofort nach Lösen in Deuterochloroform in nicht näher untersuchte zahlreiche Verbindungen zerfiel. Auch in anderen Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen konnte der schnelle Zerfall des Dimeren nicht verhindert werden.

Das IR-Spektrum zeigt eine Absorption bei $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$, die einer Nitrongruppierung zugeordnet werden kann ⁴¹).

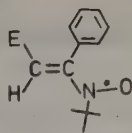
C. Weitere Versuche zur Darstellung von N-tert-Butylvinylaminyloxiden

Im folgenden Teil dieser Arbeit sollten weitere, verschieden substituierte N-tert-Butylvinylaminyloxide dargestellt und

deren Eigenschaften untersucht werden. Besonderes Interesse richtete sich zunächst auf die Vinylaminyloxide der Struktur 55 und 56 :



55



56

Die Diskussion der Kopplungskonstanten und der Reaktionen des Vinylaminyloxids 11 war mit der Unkenntnis des Einflusses der Estergruppen behaftet.

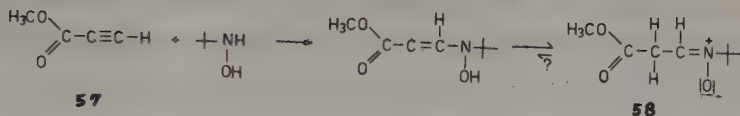
Gelänge die Darstellung von 55, so wären durch den Vergleich mit dem Vinylaminyloxid 11 Aussagen über die elektronischen und sterischen Einflüsse einer Methoxycarbonylgruppe am α -C-Atom der Vinylgruppe möglich.

Die Auswirkungen einer Estergruppe am β -C-Atom der Vinylgruppe auf die Eigenschaften von Vinylaminyloxiden sollten erkennbar sein durch den Vergleich von 55 und 56 mit den Vinylaminyloxiden 52 und 44.

C.I. Reaktion von Propiolsäuremethylester mit tert-Butylhydroxylamin

Das Vinylaminyloxid 55 sollte analog zu den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit durch Oxidation des entsprechenden Nitrons 58 darstellbar sein. Versuche, das Nitron 58 durch

Addition von tert-Butylhydroxylamin an Propiolsäuremethylester 57 zu erhalten, schlugen fehl :

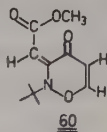
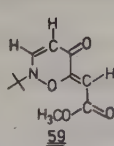
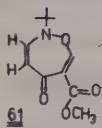
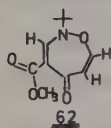


Nach vierzigstündiger Reaktionsdauer bei 0°C schieden sich aus der Reaktionsmischung weiße Kristalle ab.

Nachdem diese Substanz durch Sublimation gereinigt worden war, wurde versucht, ihre Struktur aufzuklären.

Die ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten, verbunden mit einer Elementaranalyse (exp. Teil) zeigten, daß die isolierte Verbindung aus zwei Molekülen Propiolsäuremethylester 57 und einem Molekül tert-Butylhydroxylamin unter Abspaltung von Methanol gebildet worden ist.

Es können verschiedene heterocyclische Sechs- und Sieben-ringsysteme dieser Zusammensetzung formuliert werden (59 - 61) :



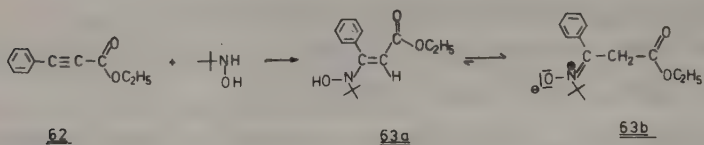
Durch die angewandten spektroskopischen Methoden ist eine Unterscheidung zwischen den vorgeschlagenen Strukturen nicht möglich.

Zur eindeutigen Strukturzuweisung wäre eine Röntgenstrukturanalyse notwendig.

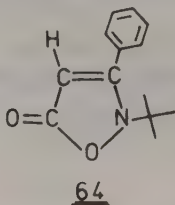
C.II. Reaktion von Phenylpropioisäureäthylester mit tert-Butylhydroxylamin

Das Scheitern der Darstellung des Nitrons 58 und damit auch des Vinylaminyloxids 55 ist unter Umständen auf die Acidität des Propioisäureesters zurückzuführen.

Bei der Reaktion von Phenylpropioisäureäthylester 62 mit tert-Butylhydroxylamin wären solche Weiterreaktionen unmöglich :



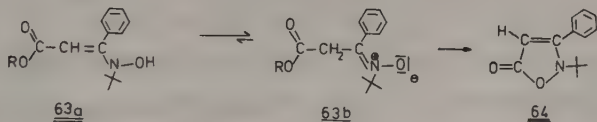
Dem aus der Reaktionsmischung isolierten Produkt kommt jedoch nicht die Struktur 63b sondern 64 zu :



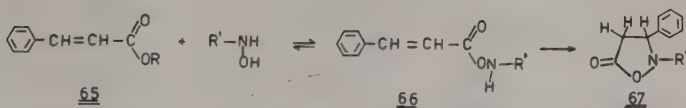
Zur Strukturaufklärung wichtig war zunächst eine Elementaranalyse, die zusammen mit dem Massenspektrum zur Summenformel $C_{13}H_{15}O_2N$ führte. Der daraus bereits erkennbare Verlust einer Äthylgruppe aus dem Nitron 63b wird durch das 1H -NMR-Spektrum bestätigt, das neben den aromatischen Protonen und einer tert-Butylgruppe noch eine Resonanz bei $\delta = 5,40$ ppm zeigt, die dem Vinylproton zugeordnet werden muß. Aus dem IR-Spektrum sind außer einer Carbonylbande ($\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$) keine charakteristischen Strukturmerkmale zu ent-

nehmen. Eine durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ⁴⁵⁾ sichert die Struktur 64 endgültig ab.

Unter der Annahme, daß im ersten Reaktionsschritt durch Addition von tert-Butylhydroxylamin an die Dreifachbindung des Phenylpropioisäureesters das Vinylhydroxylamin 63a bzw. das Nitron 63b gebildet wird, würde ein nucleophiler, intramolekularer Angriff des Hydroxylamin- bzw. Nitronsauerstoffs an die Esterfunktion zum isolierten Produkt 64 führen :



Da jedoch die dabei formulierten primären Additionsprodukte 63a bzw. 63b weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden konnten, muß auch ein kürzlich von Kehl et al ⁴⁶⁾ bei der Reaktion von Zimtsäureester 65 mit Hydroxylaminen vorgeschlagener Mechanismus diskutiert werden :

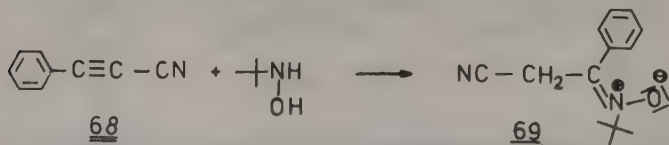


Durch neuere Arbeiten von H. Stamm und H. Steudle ¹⁰²⁾ erscheint diese Reaktionsmöglichkeit jedoch recht unwahrscheinlich.

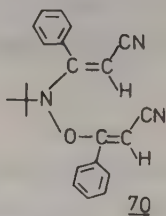
C.III. Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Phenylpropionalsäurenitril

Bei der Reaktion von tert-Butylhydroxylamin mit Phenylpropionalsäureester konnte das gewünschte Nitron 63b nicht erhalten werden. Die Beteiligung der Estergruppierung am Reaktionsverlauf wurde als Ursache dafür gefunden.

Um eine solche unerwünschte Reaktion auszuschließen, wurde tert-Butylhydroxylamin mit Phenylpropionalsäurenitril umgesetzt, in der Absicht, das Nitron 69 zu isolieren :



Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde eine Verbindung erhalten, der die Struktur 70 zuerkannt wurde :



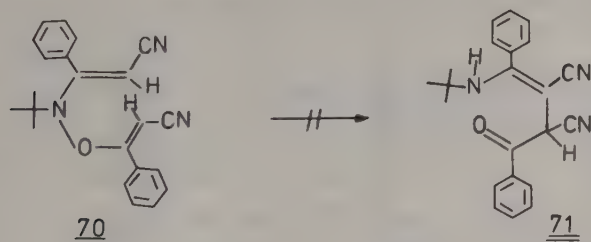
Die Elementarzusammensetzung ($\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}_3$) ergab sich aus dem Massenspektrum ($M^+ = 343 \text{ ME}$) und der Elementaranalyse. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben den Protonen einer tert-Butylgruppe und denen zweier Phenylkerne zwei weitere Resonanzen bei $\delta = 5,37 \text{ ppm}$ und $\delta = 5,13 \text{ ppm}$, die im typischen Bereich von Vinylprotonen liegen. Ein H-D-Austausch nach Behandeln mit D_2O wurde nicht beobachtet.

Weniger aussagekräftig zur Strukturabsicherung ist das IR-Spektrum. Erwähnenswert ist lediglich eine Absorptionsbande bei $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$, die auf eine in Konjugation zur C-C-Doppelbindung stehende Nitrilgruppe schließen läßt.

Der Mechanismus der Bildung von 70 aus Phenylpropioisäurenitril und tert-Butylhydroxylamin läßt sich aus dem Reaktionsschema (4) in Abschnitt B.I.1. (Seite 6) ableiten. 70 könnte aber auch direkt aus 69 im Sinne einer En-Reaktion entstehen.

In Schema (4) wurde eine der Struktur 70 analoge Verbindung 16 nur als Zwischenprodukt postuliert²⁰⁻²²), das sich sofort durch eine Hetero-Cope-Umlagerung zum Enaminketon 17 stabilisiert.

Interessanterweise ist jedoch die Substanz 70 thermisch außerordentlich stabil, so daß eine solche analoge Umlagerung zum Enaminketon 71 nicht beobachtet wurde :



D. Oxidativer Zerfall des (2-tert-Butyl-3,4,5-trimethoxycarbonyl)-2,3-dihydroisoxazol-3-yl-essigsäuremethylesters 18

Die Fähigkeit der Nitrone 10, 42 und 50 zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde zur Charakterisierung dieser Verbindungen herangezogen (B.I.1. ; B.II.1. ; B.III.1.).

Im folgenden Teil dieser Arbeit soll das Verhalten der Cycloadditionsprodukte 18, 43 und 51 gegenüber Oxidationsmitteln ESR-spektroskopisch untersucht werden. Die Bildung eines Radikals konnte nur bei der Oxidation von 18 mit Bleidioxid in Benzol nachgewiesen werden. Das erhaltene ESR-Spektrum ist in Abb. 10 dargestellt :

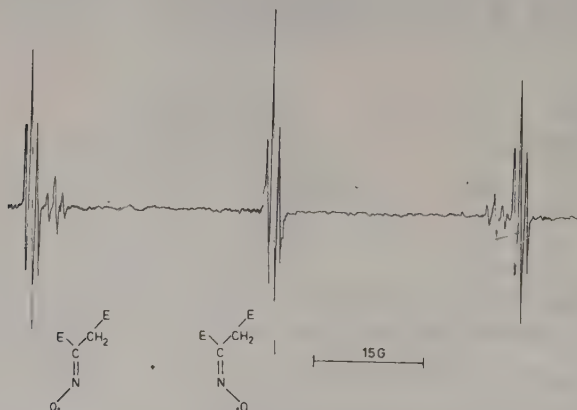


Abbildung 10 ESR-Spektrum von 73a und 73b in Benzol

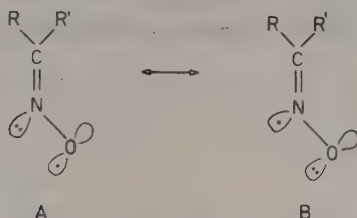
Die Interpretation der ESR-Spektren führt zur Formulierung

von zwei Radikalen, die durch folgende Kopplungskonstanten charakterisiert sind :

$$\begin{array}{ll} a^{\text{N}} = 34,4 \text{ G (1N)} & \text{und} & a^{\text{N}} = 31,2 \text{ G (1N)} \\ a^{\text{H}} = 0,85 \text{ G (2H)} & & a^{\text{H}} = 1,0 \text{ G (2H)} \end{array}$$

Daß es sich dabei um Iminyloxidradikale handelt, zeigen die enorm hohen Stickstoffkopplungskonstanten (47-49).

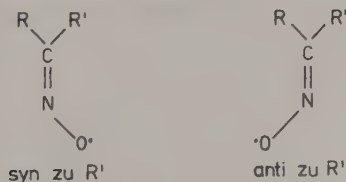
Solche Radikale werden am besten als Hybride der Strukturen 72A und 72B beschrieben :



Das ungepaarte Elektron befindet sich in solchen Radikalen in einem Orbital, das aus dem Stickstoff- sp^2 -AO und dem Sauerstoff-p-AO zusammengesetzt ist und in der Knotenebene der C-N- π -Bindung liegt.

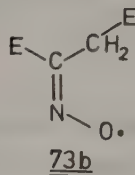
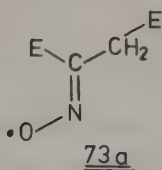
Das bedeutet also, daß dieses π -MO orthogonal zu dem molekularen π -MO angeordnet ist. Dies führte dazu, diesen Radikaltyp als σ -Radikale zu bezeichnen.

Typisch für solche Iminyloxidradikale ist weiterhin das Auftreten von zwei Isomeren - syn und anti - , die zu zwei verschiedenen ESR-Spektren führen :



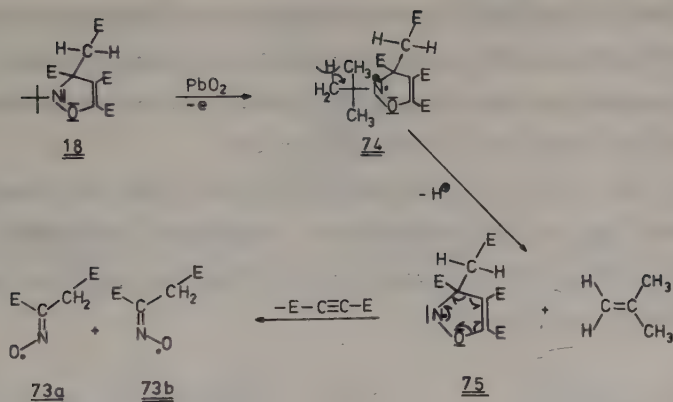
Dabei sind die Kopplungskonstanten der Reste R bzw. R', wenn sie sich cis-ständig zum Sauerstoff befinden, wesentlich größer als bei einer trans-Stellung zum Sauerstoff. Die Wechselwirkung des freien Elektrons mit R bzw. R' ist außerdem am größten bei planarer Anordnung des $\text{H}-(\text{C})_n-\text{N}-\text{O}-$ Fragments.

Die Kopplungskonstanten sowie das Auftreten von zwei Isomeren der durch Oxidation von 18 entstandenen Radikale lassen auf solche Iminyloxidradikale schließen. Für die beiden Radikale werden daher folgende Strukturen vorgeschlagen (73a und 73b) :



Die kleinere Stickstoffkopplung, verbunden mit der größeren Kopplung der Methylenprotonen muß demnach dem Iminyloxidradikal zugeordnet werden, bei dem die Methylengruppe sich cis-ständig zum Sauerstoff befindet.

Folgender Reaktionsmechanismus für die Bildung dieser Iminyloxidradikale 73a und 73b, die aus dem 2,3-Dihydroisoxazol 18 durch Oxidation entstehen, erscheint sinnvoll :

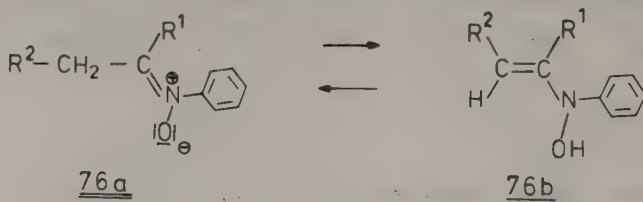


Danach wird zunächst durch das Oxidationsmittel (Bleidi-
oxid) am Stickstoffatom ein Elektron entfernt. Das ent-
stehende instabile cyclische Kationradikal 74 zerfällt unter
Verlust eines Protons in Isobutylene und das Aminylradikal
75, welches unter Abspaltung von Acetylendicarbonsäuredi-
methylester die ESR-spektroskopisch nachweisbaren Iminyl-
oxidradikale liefert.

E. Versuche zur Darstellung von N-Arylvinylaminyloxiden

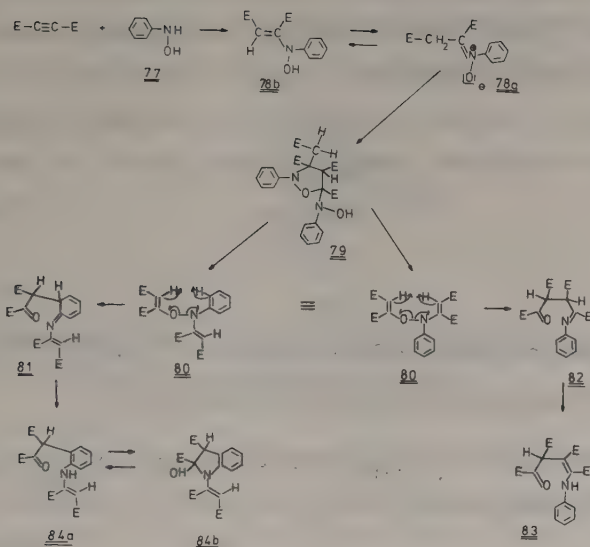
Die Darstellung von N-tert-Butylvinylaminyloxiden gelang durch Oxidation der entsprechenden N-tert-Butylnitrone. Ganz analog sollten durch H-Abstraktion aus N-Arylnitronen N-Arylvinylaminyloxide darstellbar sein.

Wegen sehr leicht eintretender Folgereaktionen der N-Arylnitrone 76a mit im Gleichgewicht vorliegenden N-Arylvinylhydroxylaminen 76b ist deren Darstellung mit großen Schwierigkeiten verbunden :



Eine systematische Untersuchung solcher Dimerisierungen wurden erstmals von Winterfeldt et al ²⁰⁻²²⁾ am Beispiel der Reaktion von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Phenylhydroxylamin 77 durchgeführt.

Die von ihnen dabei gefundenen Reaktionen sind in dem Reaktionsschema (5) zusammengestellt :

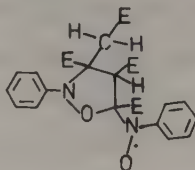


Zusammenfassend ergibt sich also, daß Arylnitrone der Art 78a rasch dimerisieren und unter Verlust von N-Phenylhydroxylamin in Verbindungen des Typs 80 übergehen, die in zwei verschiedenen Richtungen sigmatrope Umlagerungen erleiden, nämlich zu den Enaminketonen 83 bzw. 84.

E.I. Versuche zur Darstellung des N-Phenyl-1,2-dimethoxycarbonyl-vinylaminylloxids

Versuche zur Isolierung bzw. zum spektroskopischen Nachweis des N-Arylnitrone 78a bzw. des Vinylhydroxylamins 78b blieben auch bei tiefen Temperaturen und verschiedenen Reaktionsbedingungen erfolglos.

Die Oxidation der Reaktionslösung von N-Phenylhydroxylamin und Acetylendicarbonsäuredimethylester führte zu dem cyclischen Aminyloxid 85 :



85

Die Analyse des erhaltenen ESR-Spektrums (Abb. 11) ergibt folgende Kopplungskonstanten (in Benzol) :

$$a^N = 11,5 \text{ G (1N)} ; a^H_{(o,p-Ph)} = 2,46 \text{ G (3H)} ; a^H_{(m-Ph)} = 0,9 \text{ G (2H)} ; a^H = 0,24 \text{ G (1H)}$$

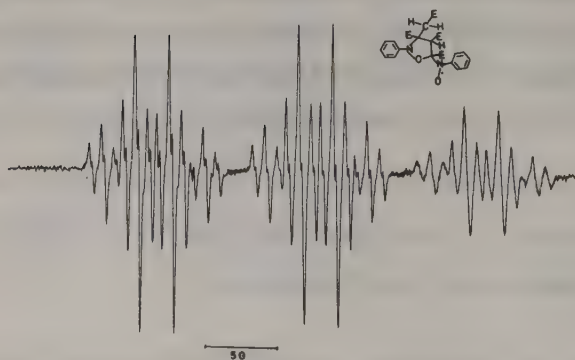
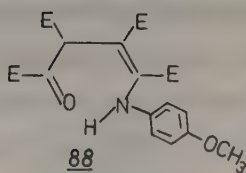


Abbildung 11 ESR-Spektrum von 85 in Benzol



Unter den zur Strukturzuweisung wichtigen spektroskopischen Eigenschaften von 88 besitzt vor allem das ^1H -NMR-Spektrum eine große Aussagekraft (Abb. 12) :

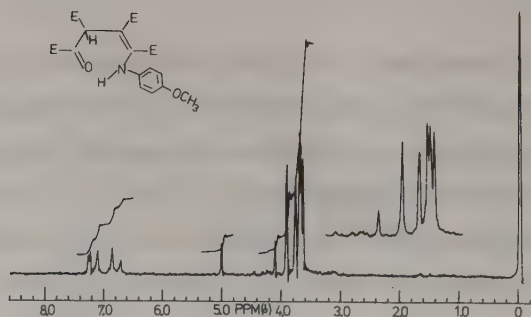


Abbildung 12 ^1H -NMR-Spektrum von 88 in CDCl_3

Man erkennt neben den Signalen von fünf Methoxygruppen und vier aromatischen Protonen in dem üblichen Bereich ⁵⁰⁾ zwei Singulets bei $\delta = 4,10$ ppm und $\delta = 5,00$ ppm. Ein H-D-Austausch durch Behandeln mit D_2O zeigt, daß das Signal bei $\delta = 4,10$ ppm einem aciden, leicht austauschbaren Proton zu-

geordnet werden muß. Dieses Strukturmerkmal wird bestätigt durch eine IR-Bande bei $\nu = 3470 \text{ cm}^{-1}$, die im typischen Bereich einer N-H-Schwingung liegt.

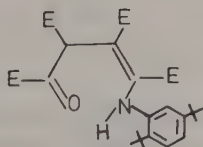
Erwähnt sei schließlich noch das Massenspektrum, dessen M^+ -Peak (423 ME) die postulierte Elementarzusammensetzung bestätigt.

Der Mechanismus der Bildung von 90 läßt sich aus dem Reaktionsschema (5) ableiten(Seite 55).

E.III.1. Reaktion von 2,5-Di-tert-butylphenylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Um zu untersuchen, ob sterisch anspruchsvolle Substituenten in o-Stellung des Phenylkerns des Hydroxylamins eine Dimerisierung verhindern, wurde 2,5-Di-tert-butylphenylhydroxylamin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt.

Aus der Reaktionsmischung konnte jedoch wiederum nur ein der Verbindung 88 analoges 2:1-Addukt 89 isoliert werden :

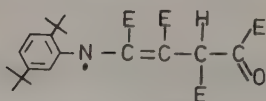


89

Zur Strukturaufklärung diente eine analoge Argumentation, wie bei dem Enaminketon 88 bereits erläutert wurde.

E.III.2. Oxidation des Enaminketons 89

Nach Oxidation des Enaminketons 89 mit Bleidioxid in Benzol konnte ESR-spektroskopisch ein Radikal nachgewiesen werden:



90

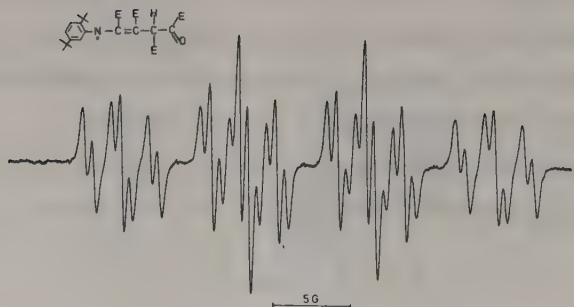


Abbildung 13 ESR-Spektrum von 90 in Benzol

Die Interpretation des ESR-Spektrums ergibt folgende Kopplungskonstanten :

$$a^N = 8,2 \text{ G (1N)} ; a^H = 7,7 \text{ G (1H)} ; a^H = 2,4 \text{ G (1H)} ;$$

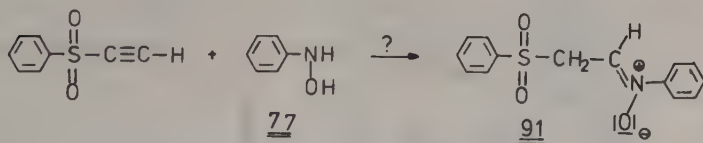
$$a^H = 1,9 \text{ G (1H)} ; a^H = 0,66 \text{ G (1H)}$$

Die Charakterisierung als N-Aryl-enaminylnitradikal 90 ergab sich aus der Bestimmung des g-Faktors ($g = 2,0033 \pm 0,0002$), der im typischen Bereich solcher Radikale liegt ^{51,52}).

E.IV. Reaktion von Benzolsulfonylacetylen mit N-Phenylhydroxylamin

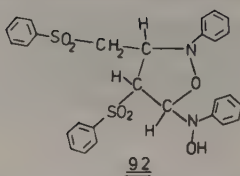
Schon bei den Reaktionen von Acetylenverbindungen mit tert-Butylhydroxylamin hatte sich gezeigt, daß die Nitrone 42 und 50, die Benzolsulfonylgruppen enthalten, wesentlich stabiler sind und schwerer Folgereaktionen eingehen als das Dimethoxycarbonylnitron 10.

Deshalb sollte näher untersucht werden, ob durch Reaktion von Benzolsulfonylacetylen mit Phenylhydroxylamin das Nitron 91 darstellbar ist :



Auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gelang es jedoch nicht, die Reaktion auf der Stufe des Nitrons 91 zu halten.

Isolierbar war lediglich ein stabiles 2:2-Addukt, dem die Struktur 92 zugeordnet wurde :



Unter den zur Strukturaufklärung angewandten Methoden wies bereits das Massenspektrum die isolierte Verbindung als ein 2:2-Addukt aus ($M^+ = 550$).

Auch das recht komplexe ^1H -NMR-Spektrum steht in Uebereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur 92 :

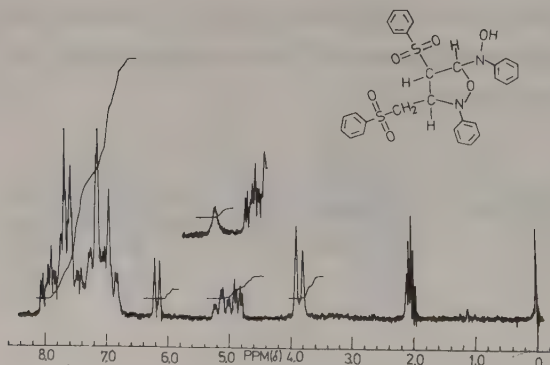


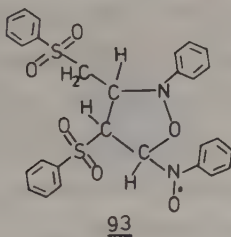
Abbildung 14 ^1H -NMR-Spektrum von 92 in Deuteroaceton

Neben den Resonanzen für zwanzig aromatische Protonen zwischen $\delta = 6,7$ ppm und $\delta = 8,1$ ppm ist das verbreiterte Signal bei $\delta = 8,50$ ppm einem O-H-Proton zuzuordnen (H/D-Austausch nach Behandeln mit D_2O).

Wichtig zur Strukturzuweisung sind ferner die Dubletts bei $\delta = 3,8$ ppm [2] und $\delta = 6,13$ ppm [1], sowie das Dublett von Dubletts bei $\delta = 4,80$ ppm [1] und das Triplett von Dubletts bei $\delta = 5,10$ ppm [1].

Dem IR-Spektrum war schließlich mit $\nu = 3400$ cm⁻¹ eine O-H-Schwingung zu entnehmen.

Eine Oxidation des 2:2-Adduktes 92 mit Bleidioxid in Benzol führte erwartungsgemäß zur Bildung des Aminyloxids 93:



Weitgehend abgesichert wird die Struktur 93 durch die ESR-spektroskopisch gefundenen Kopplungskonstanten:

$$a^N = 10,05 \text{ G (1N)} ; a^H = 2,3 \text{ G (1H)} ; a_{o,p}^H = 2,5 \text{ G (3H)} ; \\ a_m^H = 0,8 \text{ G (2H)}$$

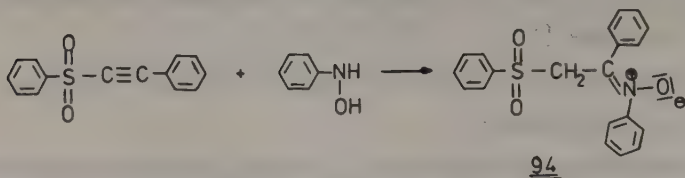
E.V. Reaktion von Benzolsulfonyl-phenylacetylen mit Phenylhydroxylamin

In den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit mußte festgestellt werden, daß die Synthese von N-Arylnitronen des Typs 76a wegen eintretender Folgereaktionen mißlang.

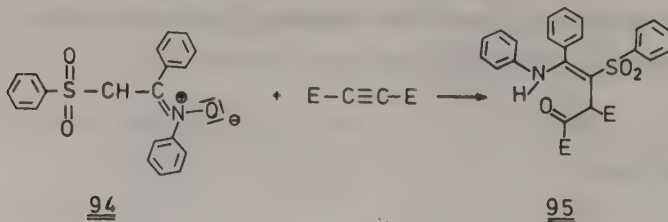
Die Umsetzung von N-Phenylhydroxylamin mit Benzolsulfonyl-phenylacetylen führte dagegen unter bestimmten Reaktionsbedingungen tatsächlich zur Isolierung eines monomeren 1:1-

Adduktes.

Dem isolierten Produkt kommt die Struktur 94 zu :



Die Summenformel ($C_{20}H_{17}O_3SN$) folgte aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse. Die Nitronstruktur 94 zeigte sich im 1H -NMR- und im IR-Spektrum. Auch durch die Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, die zu der spektroskopisch nachgewiesenen Verbindung 95 führte, zeigten sich die Nitroneigenschaften von 94 :



Der Mechanismus der Bildung von 95 fügt sich zwanglos in das bereits diskutierte Reaktionsschema (5) (B.I.1.) ein.

E.III.4.1. Oxidation des N-Arylnitrons und ESR-spektroskopische Untersuchung des entstehenden Aminyloxids

Eine Oxidation des N-Arylnitrons 94 in Benzol oder in Chloro-

form mit Nickelperoxid lieferte ein Aminyloxid, dessen ESR-Spektrum in Abb. 15 dargestellt ist :

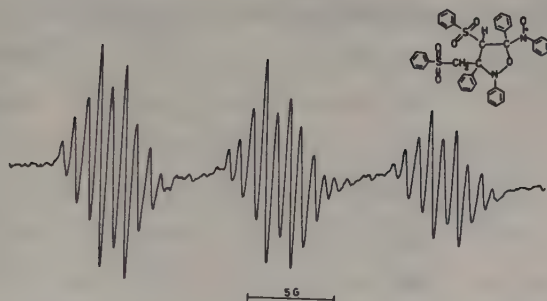


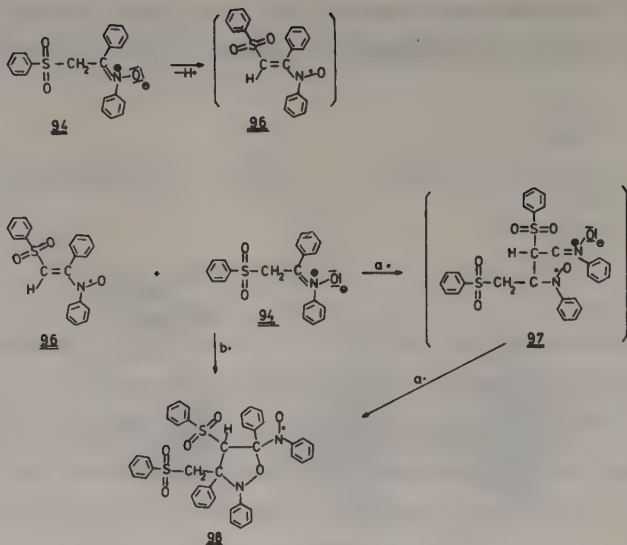
Abbildung 15 ESR-Spektrum von 98 in Chloroform

Dem Spektrum sind folgende Kopplungskonstanten leicht zu entnehmen :

$$a^N = 11,45 \text{ G (1N)} \quad ; \quad a^H = 1,8 \text{ G (3H)} \quad ; \quad a^H = 0,8 \text{ g (2H)}$$

Da die Kopplung eines Vinylprotons fehlt, kann es sich also offensichtlich nicht um ein N-Arylvinylaminyloxid handeln. Vielmehr zeigt der Vergleich der Stickstoffkopplungskonstanten mit denen der cyclischen Aminyloxide 85 und 93, daß man dem gefundenen Radikal eine analoge Struktur zuordnen muß.

Damit ergeben sich für die Bildung der vorzuschlagenden Struktur 98 zwei mögliche Mechanismen (a. oder b) :



Zur näheren Erläuterung dieser Reaktionsmechanismen wird auf Abschnitt B.I.4.2. verwiesen.

F. Empirische Ermittlung der Spindichteverteilung in Aminyloxiden

Die Kenntnis der Spindichteverteilung in Aminyloxiden ist Voraussetzung für das Verständnis vieler Eigenschaften und Reaktionen solcher Radikale.

Bei den in vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit (B.I.; B.II. und B.III.) dargestellten und untersuchten Vinylaminyloxiden waren lediglich Aussagen über die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe möglich. Zur Anwendung kam dabei die McConnell-Beziehung (1) mit dem allgemein für Neutralradikale benutzten Parameter $Q_{C-H}^H = -27$ G.

Bisher blieb ungeklärt, ob die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf die Aminyloxid- und die konjugierte Vinylgruppe beschränkt ist oder ob auch die stabilisierend wirkenden Elektronenacceptorsubstituenten zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beitragen.

Besonders die Kenntnis der Spindichte am Stickstoff- und am Sauerstoffatom war bis zu Beginn dieser Arbeit weitgehend unklar, obwohl Aminyloxide eine sehr gut untersuchte Klasse von organischen Radikalen darstellen.

Zum einen gab es bisher nur wenige Aminyloxide deren ^{17}O -Kopplungskonstante an ^{17}O -markierten Radikalen ermittelt worden waren (53-58), und zum anderen ist für die Q -Parameter der Karplus-Fraenkel-Beziehungen (2) und (3), die eine Relation zwischen den experimentell ermittelten Kopplungskonstanten und den Spindichten am Stickstoff S^N und am Sauerstoff S^O herstellen, eine Reihe von sehr unterschiedlichen Werten vorgeschlagen worden :

$$a^N = Q_{NN}^N \cdot S^N + Q_{OO}^N \cdot S^O \quad (2)$$

$$a^O = Q_{OO}^O \cdot S^O + Q_{NN}^O \cdot S^N \quad (3)$$

So wurden selbst für einfache Aminyloxide, bei denen nur eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom möglich ist, Werte von $S^N = 0,2$ bis $S^N = 0,9$ diskutiert ^{59,60}). Erst zwei neuere Untersuchungen, die auf der Bestimmung der isotropen und anisotropen Kopplungskonstanten an ^{17}O -markierten Di-alkylaminyloxiden basieren, ergaben, daß die Spindichte an beiden Zentren ungefähr gleich groß ist ($0,55 \leq S^N \leq 0,79$ und $0,53 \geq S^O \geq 0,30$ ⁵⁵) ; $0,4 \leq S^N \leq 0,54$ und $0,6 \geq S^O \geq 0,46$ ⁵⁶). Dabei wurde in beiden Arbeiten von sehr verschiedenen Q-Parametern ausgegangen. Für Aminyloxide mit konjugierten π -Systemen waren überhaupt keine zuverlässigen Aussagen möglich, weil bisher nur ein derartiges ^{17}O -markiertes Radikal - nämlich das Phenothiazinyl-10- [^{17}O]-oxid 123 - untersucht worden war ⁵⁸).

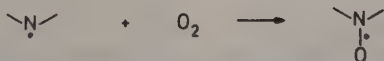
Folgende Strategie wurde zur Lösung des anstehenden Problems angewandt :

- 1) Bestimmung der Q-Parameter mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O an zwei Beispielen
- 2) ^{17}O -Markierung einer Reihe von Aminyloxiden der verschiedenartigsten Strukturen, um die Anwendbarkeit der ermittelten Q-Parameter zu überprüfen und damit Aussagen über die Spindichteverteilung in solchen Aminyloxiden zu ermöglichen.

Die Ergebnisse gehen zwar über das eigentliche Ziel die-

ser Arbeit hinaus, ermöglichen aber andererseits interessante Vergleiche mit der Spindichte Verteilung in einem ebenfalls ^{17}O -markierten Vinylaminyloxid.

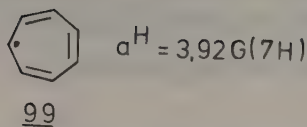
Zur Markierung wurden - mit einer Ausnahme - die entsprechenden Aminylradikale erzeugt, die mit dem ^{17}O -angereicherten Sauerstoffgas zu den gewünschten Aminyloxiden reagierten :



Die dazu notwendigen recht unterschiedlichen Erzeugungsmethoden der Aminylradikale werden bei den einzelnen Markierungen näher erläutert.

F.I. Empirische Ermittlung der Q_{NN}^{N} - und Q_{OO}^{O} -Parameter für Aminyloxide

Bei vollkommen symmetrischen Radikalen ist die experimentelle Ermittlung von Q-Parametern denkbar einfach. So ergibt sich beispielsweise für das Cycloheptatrienylradikal 99 infolge der Gleichverteilung der Elektronendichte über das gesamte π -Gerüst eine Spindichte an jedem Kohlenstoffatom von $\rho_{\text{C}} = 1/7 = 0,1429$:



Diesem Wert entspricht eine experimentell bestimmte Kopplungskonstante von $a^H = 3,92 \text{ G}$ ⁶¹⁾.

Mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) läßt sich damit der Wert für den Q_{C-H}^H -Parameter ableiten :

$$a^H = Q_{C-H}^H \cdot \rho_C \qquad Q_{C-H}^H = a^H / \rho_C = 27,4 \text{ G}$$

Zu erwähnen ist schließlich noch der relativ große Spielraum der in der Literatur angegebenen Q_{C-H}^H - Parameter für Neutralradikale von $Q_{C-H}^H = -23 \text{ G}$ bis $Q_{C-H}^H = -29,9 \text{ G}$ ^{62,63)}; -27 G wird allgemein als optimaler Wert akzeptiert.

Ist es in diesem Falle wegen der hohen Symmetrie der Radikale also relativ unproblematisch, experimentell zu einem allgemein anwendbaren Q_{C-H}^H -Parameter zu gelangen, so ist die Bestimmung von zuverlässigen Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parametern zunächst mit Schwierigkeiten verbunden, da selbst in einfachen Dialkylaminyloxiden, in denen praktisch die gesamte Spindichte auf das N-Atom und das O-Atom entfällt, wegen der Unterschiedlichkeit der beiden Heteroatome keine Anhaltspunkte für die Größe der Q-Parameter gegeben sind.

F.I.1. Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O beim
Tetramethylpiperidinyloxid

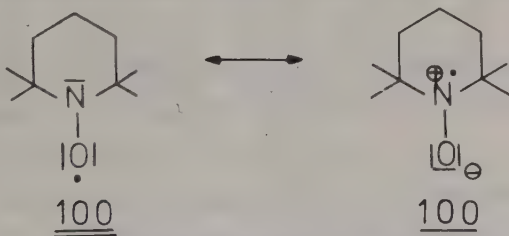
Steigende Lösungsmittelpolarität verschiebt die Spindichte-
verteilung in Aminyloxiden stärker zur polaren Grenzformel
B :



Als Folge davon wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des
ungepaarten Elektrons am Stickstoffatom und damit auch die
ESR-spektroskopisch meßbare Stickstoffkopplungskonstante a^N
größer.

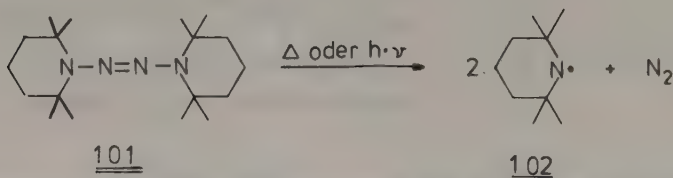
Gleichzeitig sollte die Sauerstoffkopplungskonstante a^O ver-
ringert werden. Eine Korrelation zwischen a^N und den E_T -
Werten ⁶⁴⁾ als empirischen Lösungsmittelparameter ist in
vielen Fällen beobachtet worden ^{64,65,66)}.

Zur Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O
wurde zunächst das Tetramethylpiperidinyloxid 100 ausge-
wählt, also ein Dialkylaminyloxid ohne ein konjugiertes π -
System :



Da eine Beziehung zwischen den E_T -Werten der verschiedenen
Lösungsmittel und a^N sowie a^O gesucht werden sollte, waren

äußerst reine Lösungsmittel Voraussetzung. Um auch jegliche Verunreinigung bei der Erzeugung der Aminylradikale 102 auszuschließen, wurden diese nach einer bereits von J.R.Roberts und K.U. Ingold beschriebenen Methode aus dem entsprechenden Tetrazen 101 durch thermische bzw. photolytische Zersetzung dargestellt ⁵⁷⁾ :



Die Reaktion der Aminylradikale 102 mit dem 10%ig ¹⁷O-angereicherten Sauerstoffgas führte zu den Aminyloxiden 100 (Abb. 16). Die ESR-spektroskopisch in den verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen Kopplungskonstanten a^N und a^O sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

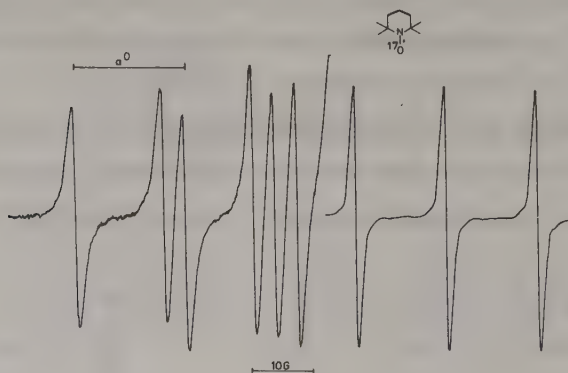


Abbildung 16 ESR-Spektrum von 100 in Aceton

links: ¹⁷O-Satelliten der Tieffeldseite

rechts: normales Spektrum mit verringerter Verstärkung

Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O des Aminyloxids 100

Lösungsmittel	E_T / kcal mol ⁻¹	a^N / G	a^O / G
Cyclohexan	31,2	15,25	19,00
Toluol	33,9	15,40	18,90
Tetrahydrofuran	37,4	15,45	18,85
Aceton	42,2	15,50	18,65
Acetonitril	46,0	15,70	18,50
Isopropanol	48,6	15,95	18,40
Aethanol	51,9	16,00	18,20
Methanol	55,5	16,15	18,05

Tabelle 2 Kopplungskonstanten von 100 in verschiedenen Lösungsmitteln. Vor und nach jeder Messung wurde der Faktor des ESR-Gerätes durch Messung des Perylen-Kationradikals bestimmt. Die Stickstoffkopplungskonstanten wurden den 40 G-Spektren, die Sauerstoffkopplungskonstanten den 100 G-Spektren entnommen.

Aus der Tabelle ist erkennbar, daß mit steigender Lösungsmittelpolarität (Erhöhung des E_T -Wertes) ein Anstieg von a^N und ein Absinken von a^O verbunden ist.

Während die von Hayat und Silver ⁵⁶⁾ in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten Werte von a^N und a^O des 2,2,6,6,-Tetramethylpiperidonyloxids keinen direkten Zusammenhang

mit den E_T -Werten erkennen lassen, ergibt die graphische Darstellung der aus der Tabelle 2 entnommenen Kopplungskonstanten (a^N und a^O) gegen die E_T -Werte als empirischen Lösungsmittelparameter eine sehr gute Korrelation (Abb. 17):

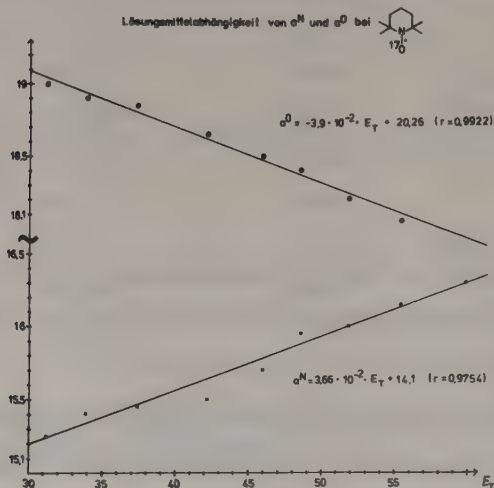


Abbildung 17 Graphische Darstellung von a^N und a^O gegen die E_T -Werte beim 2,2,6,6-Tetramethylpiperidylloxid 100

Der durch die Ausgleichsgeraden gegebene funktionelle Zusammenhang zwischen a^N und a^O und den E_T -Werten wird durch die Gleichungen (6) und (7) gegeben :

$$a^N = 3,66 \cdot 10^{-2} E_T + 14,1 \quad (r = 0,975) \quad (6)$$

$$a^O = - 3,9 \cdot 10^{-2} E_T + 20,26 \quad (r = 0,992) \quad (7)$$

Da in Dialkylaminyloxiden die Delokalisierung des unge-

paarten Elektrons in die benachbarten Alkylreste sehr gering ist, erscheint die Annahme $\mathcal{S}^N + \mathcal{S}^O \approx 1$ gerechtfertigt ⁶⁰⁾.

Bei der Ermittlung der Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parameter sollte zunächst weiter davon ausgegangen werden, daß in erster Näherung der Einfluß der Spindichte des Nachbaratoms vernachlässigbar ist.

Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen (2) und (3), und es gelten die Beziehungen (8) und (9) :

$$a^N = Q_{NN}^N \cdot \mathcal{S}^N \quad (8) \quad a^O = Q_{OO}^O \cdot \mathcal{S}^O \quad (9)$$

Durch Extrapolation der für 100 ermittelten Geraden (6) und (7) ergibt sich am Punkt $a^N = 0$ - entsprechend $\mathcal{S}^N = 0$ - der entsprechende E_T -Wert : $E_T = -385,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Bei diesem fiktiven E_T -Wert ist die gesamte Spindichte auf das Sauerstoffatom konzentriert (entsprechend Grenzformel 100A). Hier gilt also $\mathcal{S}^O = 1$. Die dazu korrespondierende Kopplungskonstante $a^O = 35,28 \text{ G}$ ergibt sich mit $E_T = -385,2$ aus Gleichung (7). Dieser Wert entspricht nach Gleichung (9) dem Q_{OO}^O -Parameter :

$$Q_{OO}^O = 35,28 \text{ G}$$

In analoger Weise ergibt die Extrapolation nach $a^O = 0$ ($\mathcal{S}^O = 0$; $\mathcal{S}^N = 1$) an dieser Stelle $a^N = 33,11 \text{ G}$ und damit den Q_{NN}^N -Parameter :

$$Q_{NN}^N = 33,11 \text{ G}$$

Mit diesen zunächst nur für das 2,2,6,6-Tetramethylpiperi-

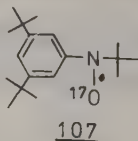
dyloxid 100 abgeleiteten Q-Parametern erhält man mit den aus der Tabelle 2 entnommenen Kopplungskonstanten a^N und a^O Spindichten von $\rho^O = 0,54$ und $\rho^N = 0,46$ (in Cyclohexan) bis $\rho^O = 0,51$ und $\rho^N = 0,49$ (in Methanol).

Die Summe der Spindichten beträgt in beiden Fällen genau eins.

In den nun folgenden Abschnitten dieser Arbeit wird sich die allgemeine Anwendbarkeit dieser Q-Parameter sowohl bei verschiedenen Dialkylaminyloxiden, aber erstaunlicherweise auch bei solchen mit konjugierten π -Systemen in Nachbarschaft zur Aminylgruppe zeigen.

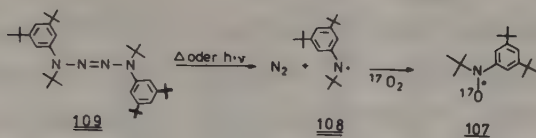
F.II. ^{17}O -Markierung des N-tert-Butyl-N- (3,5-di-tert-butyl) -phenylaminyloxids

Ursprünglich war beabsichtigt, mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten von 107 die zunächst ermittelten Q-Parameter zu korrigieren und so zu Parametern zu kommen, die eine Anwendung der exakteren Gleichungen (2) und (3) gestatten würden.



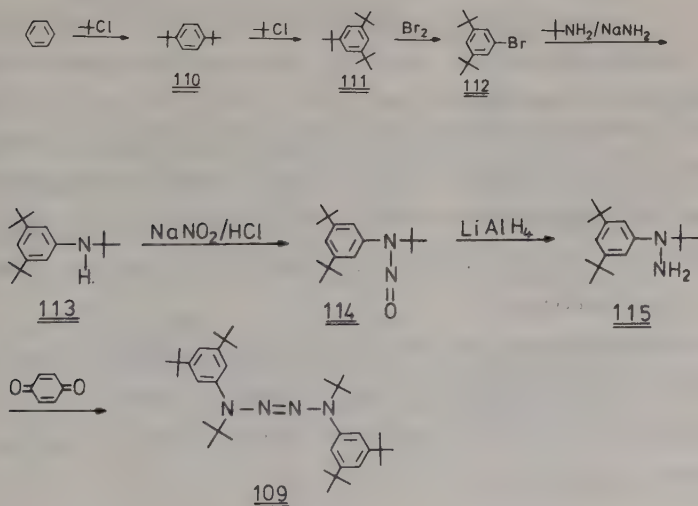
Um bei der Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten von 107 jede Verunreinigung der äußerst rei-

nen Lösungsmittel auszuschließen, wurden auch hier die entsprechenden Aminylradikale 108 durch thermische bzw. photochemische Zersetzung der Tetrazene 109 erzeugt :



F.II.1. Darstellung des 1,4-Bis [3,5-di-tert-butylphenyl] -1,4-di-tert-butyl-2-tetrazens ⁶⁷⁾

Zur Darstellung des Tetrazens 109 wurde nach folgendem Wege verfahren :



Das aus Benzol durch Alkylierung mit tert-Butylchlorid erhaltene p-Di-tert-butylbenzol 110 ⁶⁸⁾ wurde durch nochmalige Alkylierung mit tert-Butylchlorid in das 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol 111 überführt ⁶⁸⁾.

Durch Bromierung wurde daraus das 3,5-Di-tert-butylbrombenzol 112 dargestellt ⁶⁹⁾, welches durch Umsetzung mit tert-Butylamin in Gegenwart von Natriumamid das N-3,5-Tri-tert-butylanilin 113 ⁶⁷⁾ lieferte.

Die N-Nitrosoverbindung 114 ⁶⁷⁾, die durch N-Nitrosierung des Anilins 113 erhalten wurde, ergab durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Hydrazin 115.

Durch Oxidation mit p-Benzochinon konnte daraus glatt das gewünschte Tetrazen 109 erhalten werden ⁶⁷⁾.

F.II.2. Lösungsmittelabhängigkeit von a^N , a^O und $a^H_{O,p}$
beim N-tert-Butyl-N- [3,5-di-tert-butyl]-
phenylaminyloxid

Die Zersetzung des Tetrazens 109 zu den Aminylradikalen 108 mußte je nach Lösungsmittel teils thermisch teils photochemisch vorgenommen werden, um eine zur genauen Interpretation der ESR-Spektren genügend große Radikalkonzentration zu erhalten.

Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen genügte in allen Fällen 10%ig ^{17}O -angereichertes Sauerstoffgas.

In Abb. 18 ist als Beispiel das ESR-Spektrum von 107 in Aceton dargestellt :

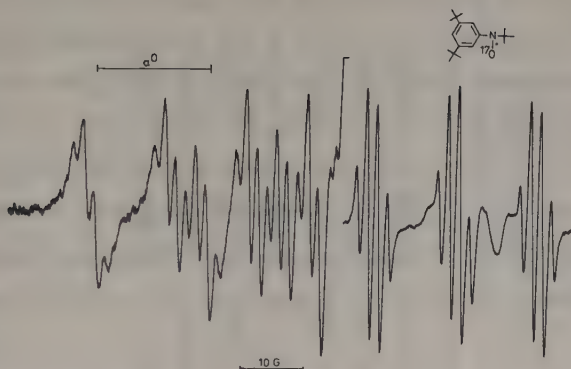


Abbildung 18 ESR-Spektrum von 107 in Aceton

Links sind die ^{17}O -Satelliten der Tieffeldseite zu erkennen.

Rechts befindet sich das normale Spektrum, welches mit verringerter Verstärkung aufgenommen wurde.

Um die gesamte Ausdehnung der Spektren zu erhalten, wäre die Einstellung eines 200 G-Bereiches am ESR-Gerät notwendig gewesen. Die sich dadurch ergebenden Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kopplungskonstanten ließen es vorteilhaft erscheinen, im 100 G-Bereich einen wie in Abb.18 dargestellten Teilbereich der Spektren aufzunehmen, der zur eindeutigen Interpretation ausreicht.

Die in den verwandten Lösungsmitteln erhaltenen Werte von a^{N} , a^{O} , $a^{\text{H}}_{\text{O,p}}$ sind in der Tabelle 3 zusammengestellt :

Tabelle 3: Kopplungskonstanten (in Gauß) von $\underline{\underline{107}}$ in verschiedenen Lösungsmitteln und Spindichten

Lösungsmittel	E_T -Wert (kcal/Mol)	a^O	a^N	$a_{2,4,6}^H$	ρ^O	ρ^N	$\rho_{2,4,6}^C$	$\rho_{1,3,5}^C$	$\Sigma \rho$
Cyclohexan	31.2	18.4	12.35	1.75	0.52	0.375	0.065	-0.03	1.00
Toluol	33.9	18.3	12.6	1.72	0.52	0.38	0.064	-0.03	1.00
Tetrahydrofuran	37.4	18.25	12.8	1.70	0.515	0.385	0.063	-0.03	1.00
Aceton	42.2	18.2	13.1	1.65	0.515	0.395	0.061	-0.03	1.005
Acetonitril	46.0	18.1	13.5	1.60	0.51	0.41	0.059	-0.03	1.005
Isopropanol	48.6	18.0	13.7	1.62	0.51	0.415	0.060	-0.03	1.015
Aethanol	51.9	17.95	13.8	1.60	0.51	0.415	0.059	-0.03	1.01
Methanol	55.5	17.8	14.15	1.50	0.505	0.43	0.056	-0.03	1.015

Die außerdem in der Tabelle aufgeführten Spindichten am Sauerstoff (ρ^O) - und am Stickstoffatom (ρ^N) wurden mit den ermittelten Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parametern und den vereinfachten Beziehungen (8) und (9) errechnet. Die Spindichten im Phenylkern wurden mit Hilfe der McConnell-Beziehung (1) und einem Q_{C-H}^H -Wert von -27 G erhalten. Für die Berechnung der negativen Spindichten in 3- und 5-Stellung des Phenylkerns wurden die Kopplungskonstanten der m-Protonen des N-tert-Butylphenylaminyloxids ⁷⁰⁾ benutzt und zwar ohne Berücksichtigung eines Lösungsmittleinflusses.

Für die nicht protonentragende ("blinde") Position wurde abgeschätzt $\rho_1 = \rho_{3,5}$. Selbst ein größerer Fehler in diesem einzigen unsicheren Punkt würde das Gesamtergebnis kaum beeinflussen.

Erwartungsgemäß ist mit steigender Lösungsmittelpolarität ein Ansteigen von a^N und eine Verkleinerung von a^O verbunden.

Interessant ist die beobachtete Erniedrigung der Protonenkopplungskonstanten ($a_{O,P}^H$) des Phenylkerns bei Erhöhung des E_T -Wertes.

Ueberraschenderweise ergab sich, daß mit den ermittelten Q-Parametern und den ersten Näherungen (8) und (9) für das Alkyl-arylaminyloxid 107 in allen benutzten Lösungsmitteln eine Gesamtspindichte von eins resultiert (größte Abweichung 1,5% !), obwohl sich in der Lösungsmittelreihe von Cyclohexan bis Methanol a^O , a^N und auch $a_{O,P}^H$ deutlich und in sehr unterschiedlicher Weise ändern.

Dies zeigt, daß die ursprünglich beabsichtigte Korrektur der Q-Parameter durch Verwendung der exakteren Beziehungen (2) und (3) nicht notwendig ist, was auch durch die im folgenden beschriebenen Untersuchungen an den verschiedensten Aminyloxidtypen bestätigt wird.

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Polarität der Lösungsmittel lassen sich übersichtlich durch die Abb. 19 und die Abb. 20 darstellen. Man findet nämlich sowohl für a^N und a^O als auch für $a_{O,P}^H$ eine sehr gute Korrelation mit den E_T -Werten :

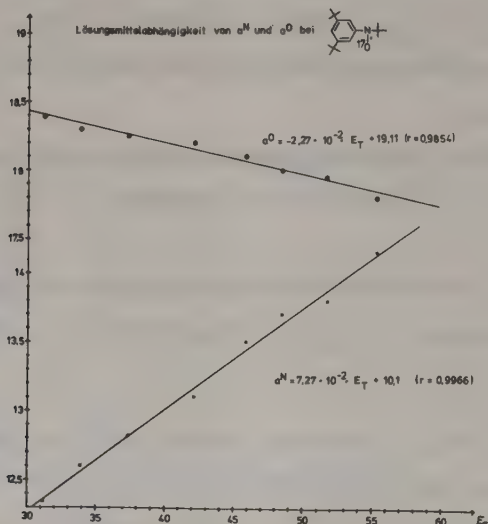


Abbildung 19 Lösungsmittelabhängigkeit von a^N und a^O bei 107

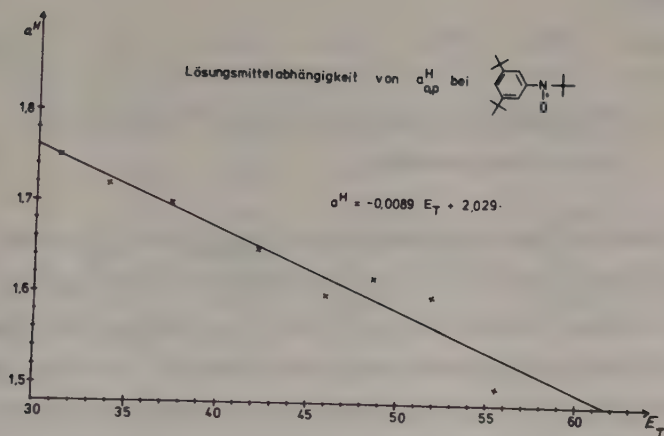


Abbildung 20 Lösungsmittelabhängigkeit von $a_{O,p}^H$ bei 107

F.II.3. Spindichteverteilung in Alkyl-arylaminyloxiden

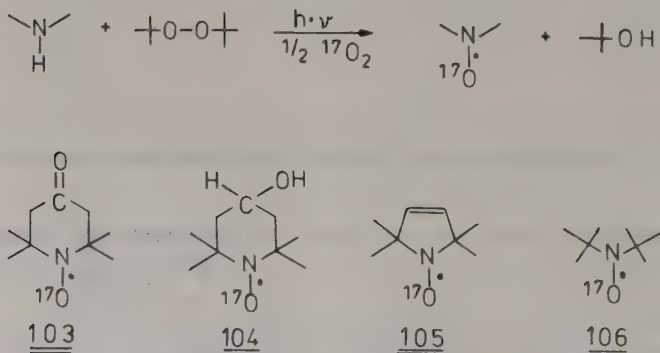
In Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel wurden Spindichten von $\rho^O = 0,52 - 0,505$ und $\rho^N = 0,375 - 0,43$ gefunden.

Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Phenylkern erfolgt also weitgehend auf Kosten der Spindichte am Stickstoffatom. Die Spindichte am Sauerstoffatom wird im Vergleich zu dem Dialkylaminyloxid 100 nur in sehr ge-

ringem Maße erniedrigt. Ebenso wird mit sinkender Polarität des Lösungsmittels ρ^N insbesondere zugunsten der Spindichte in den ortho- und para-Positionen des Phenylkerns vermindert.

F.III. Bestimmung von Spindichten bei ^{17}O -markierten Dialkylaminyloxiden

Die ^{17}O -markierten Dialkylaminyloxide 103 bis 106 wurden von K. Stork und W. Weiss ⁷¹⁾ aus den entsprechenden Aminen durch Wasserstoffabstraktion mittels tert-Butoxy-Radikalen (aus Di-tert-butylperoxid durch Bestrahlung) und anschließender Reaktion der primär erzeugten Aminylradikale mit dem 10%ig ^{17}O -angereicherten Sauerstoffgas erhalten :



Die von ihnen den ESR-Spektren entnommenen Kopplungskonstanten und die sich daraus mit den ermittelten Q-Parametern ergebenden Spindichten (ρ^{O} und ρ^{N}) sind in der Tabelle 4 zusammengestellt :

Tabelle 4 : Kopplungskonstanten (in Gauß) und Spindichten
von Dialkylaminyloxiden

Radikal	LM	a^O	a^N	ρ^O	ρ^N	$\Sigma\rho$
<u>103</u>	(a)	19,47	14,53	0,55	0,44	0,99
Lit ⁵⁶⁾	(b)	19,52	14,47			
<u>104</u>	(c)	18,63	15,96	0,53	0,48	1,01
<u>105</u>	(c)	19,20	14,85	0,54	0,45	0,99
<u>106</u>	(a)	19,10	15,00	0,54	0,455	0,995
Lit ⁵⁵⁾	(b)	19,0	15,5			

(a) : Toluol/Di-tert-butylperoxid , (b) : Toluol ,
(c) : Toluol/Methanol/Di-tert-butylperoxid

Die Aufsummierung der Spindichten ($\rho^N + \rho^O$), die immer zu einem Wert nahe eins führt, zeigt, daß die empirisch ermittelten Q-Parameter sinnvoll anwendbar sind.

Die Spindichte Verteilung in diesen Dialkylaminyloxiden ist auch in einer anderen Hinsicht interessant :

In festem Zustand wurde für 104 eindeutig eine nicht-planare Anordnung der Aminyloxidgruppe, für 103, 105 und 106 dagegen eine planare Anordnung gefunden⁷²⁾.

Wie die recht ähnlichen Spindichten zeigen, liegen in Lösung alle hier aufgeführten Dialkylaminyloxide in annähernd gleicher Anordnung vor, d.h. die Aminyloxidgruppe ist wahrscheinlich planar.

F.IV. ^{17}O -Markierung und Spindichte Verteilung in Diarylaminyloxiden

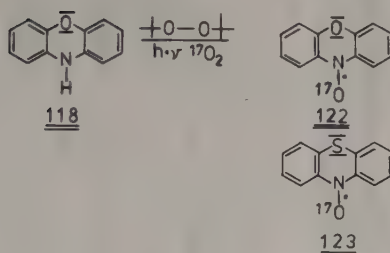
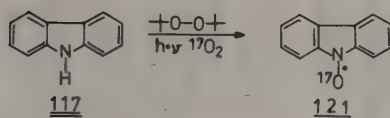
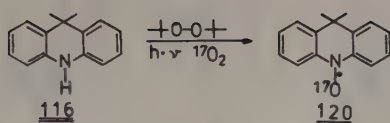
^{17}O -Markierungen von Diarylaminyloxiden sollten durchgeführt werden, um die Anwendbarkeit der ermittelten Q_{NN}^{N} - und Q_{OO}^{O} -Parameter weiter zu überprüfen, und um Erkenntnisse über die Spindichte Verteilung in solchen Radikalen zu erhalten.

F.IV.1. Darstellung von ^{17}O -markierten Diarylaminyloxiden

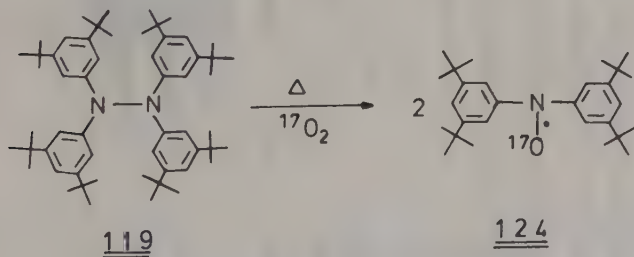
Da die zu erwartenden ESR-Spektren von Diarylaminyloxiden wesentlich linienreicher und komplizierter sein sollten als die bisher erhaltenen, wurde Sauerstoffgas mit 40%iger ^{17}O -Anreicherung zur Markierung benutzt.

Die ^{17}O -Markierung des Phenothiazonyloxids 123 wurde kürzlich von I. Rosenthal und R. Poupko beschrieben und erübrigte sich deshalb ⁵⁸⁾.

Die Darstellung der markierten Aminyloxide 120 - 122 gelang durch Reaktion des Sauerstoffgases mit den entsprechenden Aminylradikalen in Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung. Die Aminylradikale wurden nach dem bereits erwähnten Verfahren aus den Aminen 116 - 118 durch Wasserstoffabstraktion mittels tert-Butoxyradikalen erhalten :



Das Diarylaminyloxid 124 wurde aus dem entsprechenden Tetra-
arylhydrazin 119 durch Erhitzen und Reaktion des dadurch
entstandenen Aminylradikals mit dem ^{17}O -angereicherten
Sauerstoffgas dargestellt :



Die zur Interpretation wesentlichen Teile der ESR-Spektren
(100 G - Bereich) des Phenoxazinyloxids 122 und des Carba-
zolyloxids 121 sind in der Abbildung 21 bzw. der Abbildung

22 dargestellt :

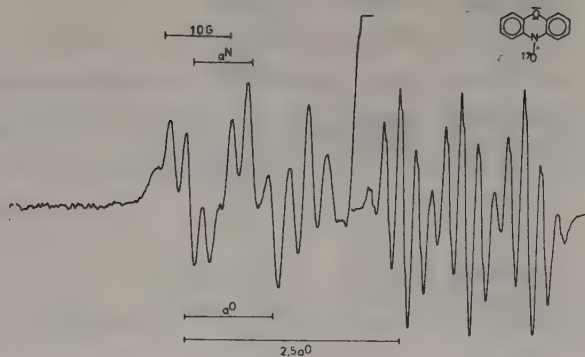


Abbildung 21 ESR-Spektrum von 122

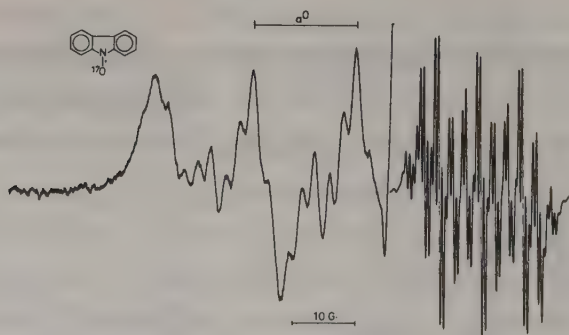


Abbildung 22 ESR-Spektrum von 121

In der Tabelle 5 sind die ermittelten Kopplungskonstanten und die daraus errechneten Spindichten zusammengestellt :

Tabelle 5: Kopplungskonstanten (in Gauß) und Spindichten von Diarylaminylloxiden

	a^O	a^N	$a^H_{2,4,(6)}$	$a^H_{3,5}$	ρ^O	ρ^N	$\rho^C_{2,4,6}$	$\rho^C_{1,3,5}$	$\Sigma \rho^d$
<u>124</u> a)	17.3	9.87	1.87	-	0.490	0.298	0.069	-0.029	1.028
<u>120</u> b)	16.6	8.75	2.25	0.75	0.470	0.264	0.083	-0.028	1.064
<u>121</u> b)	16.5	6.65	2.30	0.55	0.467	0.200	0.085	-0.020	1.057
<u>122</u> b)	13.1	9.50	2.40	0.50	0.372	0.287	0.089	-0.019	1.079
<u>123</u> b)	12.5	9.6	2.25	0.60	0.354	0.290	0.083	-0.022	1.010

a) in Toluol

b) in Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung (siehe exp. Teil)

c) mit $a^H = -27 \rho^C$ ermittelt. Für die Berechnung der negativen Spindichten in 3- und 5-

Stellung von 124 wurde die m-Protonen-Kopplungskonstante des Diphenylaminylloxids benutzt.

Für die nicht-protonenträgenden ("blinden") Positionen wurde abgeschätzt $\rho_1 = \rho_{3,5}$ und

$\rho_6 = \rho_{2,4}$. Eine mögliche geringe Spindichte an den Heteroatomen x von 122 und 123 wurde nicht berücksichtigt. Theoretische Spindichteberechnungen nach McLachlan¹³⁾ rechtfertigen diese Annahmen.

d) Die etwas größeren Abweichungen für 120 - 122 werden durch die größere Zahl der "blinden" Positionen verursacht.

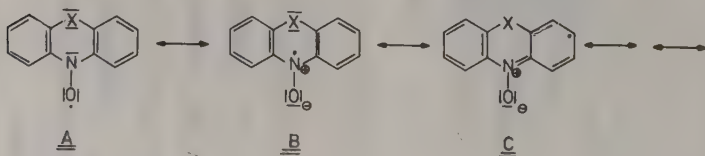
Daß die Anwendung der empirisch ermittelten Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parameter möglich ist, wird wiederum durch die Summation aller Spindichten gerechtfertigt, die bei allen hier aufgeführten Diarylaminyloxiden nahezu eins ergibt.

F.IV.2. Diskussion der Spindichteverteilung in Diarylaminyloxiden

Die schon bei dem Vergleich der Dialkylaminyloxide mit dem Alkylarylaminyloxid 107 beobachtete geringe Änderung der Spindichte am Sauerstoffatom zeigt sich auch bei den Diarylaminyloxiden 120 - 124.

Mit der durch wachsende Einebnung der Phenylkerne (124 → 120 121) bedingten erhöhten Spindichte in den Phenylkernen geht eine starke Abnahme von S^N (0,3 → 0,2) und nur eine geringfügige Abnahme von S^O (0,49 → 0,47) einher.

Das abweichende Verhalten von 122 und 123 ist plausibel : Hier werden S^O (0,37 bzw. 0,35) und S^N (0,29) ungefähr in gleichem Maße reduziert.



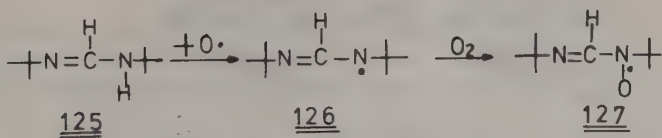
Die durch das Heteroatom X bedingte erhöhte Elektronendichte führt offensichtlich zu einer stärkeren Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformeln B, C

usw.

An dieser Stelle bleibt noch zu erwähnen, daß in der Literatur in Einzelfällen auch ohne Kenntnis von a⁰ vernünftige Resultate für die Spindichte Verteilung beschrieben worden sind, so zum Beispiel für das Diphenylaminyloxid ⁷³⁾.

F.V. ¹⁷O-Markierung und Spindichte Verteilung in Amidinyloxiden

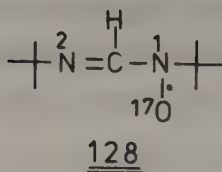
Bei der Untersuchung von Heteroallylradikalen fanden W. Ahrens und A. Berndt ⁷⁴⁾, daß durch die Reaktion des N¹N²-Di-tert-butylformamidins 125 mit photolytisch erzeugten tert-Butoxyradikalen das Amidinylradikal 126 zugänglich ist. Führen sie die Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von Luftsauerstoff durch, so erhielten sie das Amidinyloxid 127 :



F.V.1. Darstellung von ¹⁷O-markierten Amidinyloxiden

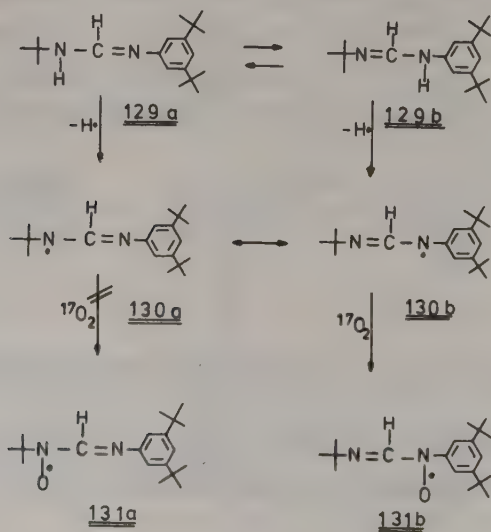
Die Reaktion des Amidinylradikals 126 mit ¹⁷O-angereichertem Sauerstoffgas führte analog zu der soeben erwähnten Reaktion

zu dem ^{17}O -markierten N^1, N^2 -Di-tert-butylformamidinyl- N^1 -oxid 128 :



Die aus dem Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

Um eine breitere Grundlage für die Diskussion der Spindichte Verteilung in Amidinyloxiden zu erlangen, wurde auch eine ^{17}O -Markierung des N^1 -Aryl- N^2 -tert-butylamidinyloxids durchgeführt. Die Wasserstoffabstraktion aus dem Amidin 129 gelang mittels Azo-isobutyronitril in Toluol :



ESR-spektroskopisch wurde lediglich das Amidinyloxid 131b gefunden. Offensichtlich hatte also das Aminylradikal 130 erstaunlich selektiv im Sinne der Grenzformel 130b mit dem Sauerstoffgas reagiert.

Die erhaltenen Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Der für die Berechnung der Spindichte Verteilung wichtige Q_{NN}^N -Parameter für N^2 ließ sich aus den Kopplungskonstanten des Amidinylradikals 126⁷⁴⁾ ($a^N = 8,5 \text{ G (2N)} ; a^H = 3,0 \text{ G (1H)}$) ableiten :

Mit der Annahme einer negativen Spindichte am mittleren C-Atom ergibt sich mit der McConnell-Beziehung (1) $\rho^C = -0,11$. Da die Summe aller Spindichten eins beträgt, erhält man für jedes der beiden Stickstoffatome : $\rho^N = 0,555$. Diesem Wert entspricht eine Kopplungskonstante $a^N = 8,5 \text{ G}$. Mit der Beziehung (8) läßt sich damit ein Q_{NN}^N -Wert von $15,3 \text{ G}$ ermitteln :

$$a^N = Q_{NN}^N \cdot \rho^N \sim Q_{NN}^N = a^N / \rho^N = 15,3 \text{ G}$$

Die Summation der berechneten Spindichten für 128 und 131b ergibt wiederum eins mit einer Abweichung von weniger als 1%. Für die Amidinyloxide 132 und 133, deren ^{17}O -Markierungen bisher nicht möglich waren, wurde ρ^O aus der Differenz zur Gesamtspindichte eins berechnet (Tabelle 6).

Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den für 128 und 131b experimentell ermittelten Spindichten überein, wodurch diese Verfahrensweise gerechtfertigt wird.

Tabelle 6: Kopplungskonstanten (in Gauß) und Spindichten der Aminyloxide 128, 131b, 132 und 133 a)

a^O	a_1^N	a_C^H	a_2^N	$a_{2,4,6}^H$	$a_{3,5}^H$	S^O	S_1^N	$S_{c^{(b)}}$	S_2^N	$S_{2,4,6}^{c^{(b)}}$	$S_{1,3,5}^{c^{(b)}}$	ΣS
<u>128</u>	19.3	1.3	3.25	--	--	0.547	0.281	-0.048	0.212	--	--	0.992
<u>131b</u>	18.7	1.7	2.75	1.7	--	0.530	0.259	-0.06	0.180	0.06	-0.03	0.999
<u>132⁶⁾</u>	--	1.38	3.44	0.92	0.45	0.526	0.249	-0.051	0.225	0.034	-0.017	
<u>133⁶⁾</u>	--	1.47	2.95	1.47	0.74(R ¹)							
				0.74	0.37(R ²)	0.519	0.222	-0.054	0.193	0.054	-0.027	
										0.027	-0.014	

a) in verschiedenen Lösungsmitteln

b) mit $a^H = -27 \cdot S^C$ ermittelt. $S_1 = S_{3,5}$ wurde abgeschätzt. Zur Berechnung von $S_{3,5}^{(6)}$ für 131b wurde die m-Protonenkopplungskonstante des im Phenylring unsubstituierten Radikals benutzt.

F.V.2. Diskussion der Spindichte Verteilung in Amidinyloxiden

Bei den Amidinyloxiden 128, 131b, 132 und 133 findet man trotz großer Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe eine Spindichte am Sauerstoff von $\rho^O \approx 0,5$. Bei 128 ist ρ^O (0,547) so groß wie im Di-tert-butylaminyloxid 106.

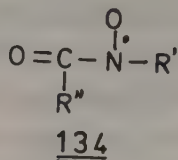
Die Spindichte am Aminyloxidstickstoff N^1 ($\rho = 0,281$) ist nur wenig größer als am Azomethinstickstoff N^2 ($\rho = 0,214$). Bei Einführung von Phenylkernen (131b, 132 und 133) treten keine unerwarteten Effekte auf.

F.VI. ^{17}O -Markierung und Spindichte Verteilung in Acylaminyloxiden

Die Anwendung der empirisch ermittelten Q-Parameter eröffnet die Möglichkeit, Spindichten an sehr unterschiedlichen Aminyloxiden in recht einfacher Weise zu bestimmen. Eine Kontrollmöglichkeit ergab sich dabei durch Aufsummierung der Spindichten in den einzelnen Positionen, die bei einer sinnvollen Anwendung der Q-Parameter immer einen Wert nahe eins ergeben sollte. Bei der nun durchzuführenden ^{17}O -Markierung des Aminyloxidsauerstoffs von Acylaminyloxiden ist diese Möglichkeit der Nachprüfung bisher noch nicht möglich.

Dazu wäre nämlich sowohl eine ^{17}O -Markierung als auch die

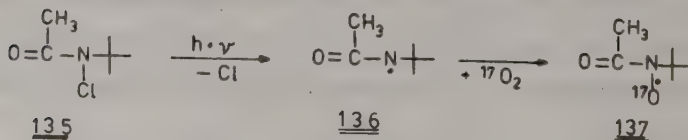
Kenntnis des Q_{OO}^O -Parameters für den Carbonylsauerstoff von Acylaminyloxiden notwendig :



F.VI.1. Darstellung und Kopplungskonstanten des ^{17}O -markierten N-Acetyl-N-tert-butyl-aminyloxids

Eine kürzlich beschriebene Methode ⁷⁵⁾ zur Darstellung von Acylaminyloxiden, die mit Sauerstoffgas zu den Acylaminyloxiden führen, erwies sich zur ^{17}O -Markierung des Aminyloxids 137 als erfolgreich.

Um eine zur genauen Ermittlung der Kopplungskonstanten ausreichende Radikalkonzentration zu erreichen, mußten die angegebenen Reaktionsbedingungen allerdings modifiziert werden :



Durch kurze Bestrahlung des N-Chloracetamids 135 in Gegenwart von 40%ig ^{17}O -angereichertem Sauerstoffgas in n-Pentan wurde das Aminyloxid 137 erhalten.

Dem ESR-Spektrum konnten folgende Kopplungskonstanten entnommen werden :

$$a^{\text{O}} = 20,3 \text{ G} \qquad a^{\text{N}} = 7,75 \text{ G}$$

F.VI.2. Spindichteverteilung in Acylaminyloxiden

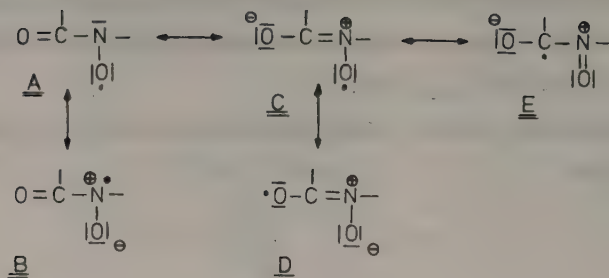
Unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit der ermittelten Q_{NN}^{N} - und Q_{OO}^{O} -Parameter erhält man für das Acylaminyloxid 137 mit $\mathcal{P}^{\text{O}} = 0,575$ die höchste bisher beobachtete Spindichte am Sauerstoffatom eines Aminyloxids.

Die Spindichte am Stickstoffatom berechnet sich zu $\mathcal{P}^{\text{N}} = 0,234$. Aus der Differenz zur Gesamtspindichte eins ergibt sich für die Spindichte in der Carbonylgruppe $\mathcal{P}_{\text{CO}}^{\text{O}} = 0,19$.

Ob am C-Atom eine negative Spindichte auftritt und damit für den Carbonylsauerstoff $\mathcal{P}_{\text{CO}}^{\text{O}} > 0,2$ wird, kann zunächst nicht entschieden werden. Auf jeden Fall erhöht der Ersatz des R^2 -N-Restes beim Azomethinaminyloxid 128 durch den stärker elektronegativeren Sauerstoff $\mathcal{P}_{\text{NO}}^{\text{O}}$ deutlich.

Dies entspricht aber einer stärkeren Verschiebung der Spindichteverteilung in Richtung auf die Grenzformel C hin.

Diese Erhöhung von $\mathcal{P}_{\text{NO}}^{\text{O}}$ bedingt eine erhöhte Elektrophilie am Aminyloxidsauerstoff, was sich in einer Destabilisierung der Acylaminyloxide gegenüber Dialkylaminyloxiden ⁷⁶⁾ ausdrückt.



Ob die im Vergleich zu 128 noch stärkere Abnahme von $\rho_{\text{NO}}^{\text{N}}$ durch eine relativ hohe Spindichte $\rho_{\text{CO}}^{\text{O}}$ (Grenzformel D) oder durch eine positive Spindichte $\rho_{\text{CO}}^{\text{C}}$ (Grenzformel E) verursacht wird, läßt sich noch nicht entscheiden.

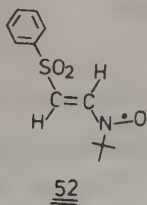
Möglicherweise läßt sich der ermittelte $\rho_{\text{OO}}^{\text{O}}$ -Parameter auch für die Berechnung der Spindichte in Iminoxylradikalen anwenden.

Die von K. U. Ingold ⁷⁷⁾ für das Di-tert-butyl-iminoxy gefundene Kopplungskonstante $a^{\text{O}} = 22,6 \text{ G}$ sollte demnach einer Spindichte $\rho^{\text{O}} = 0,64$ entsprechen.

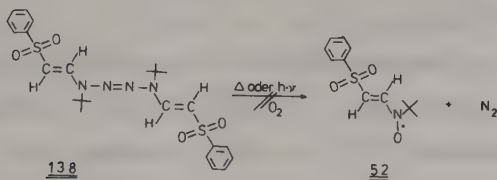
Aus $a^{\text{N}} = 32,2 \text{ G}$ läßt sich $\rho^{\text{N}} = 0,38$ abschätzen (Diphenyl-iminoxy : $a^{\text{N}} = 31,5 \text{ G}$ entspricht $\rho^{\text{N}} = 0,38$ ⁷⁸⁾), so daß eine Gesamtspindichte $\rho^{\text{N}} + \rho^{\text{O}} = 1,02$ resultiert.

F.VII. ^{17}O -Markierung und Spindichteverteilung im N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxid

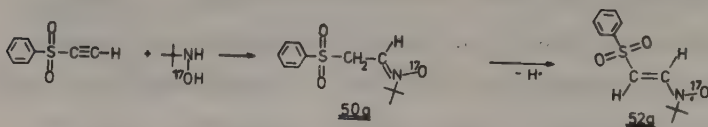
Wegen der allgemeinen Anwendbarkeit der empirisch ermittelten Q-Parameter und durch die ^{17}O -Markierungen von Alkylaryl-, Diaryl-, Amidinyl- und Acylaminyloxiden waren Aussagen über die Spindichteverteilung in solchen Radikalen möglich. Damit waren die Voraussetzungen geschaffen, durch ^{17}O -Markierung und Anwendung der Q-Parameter die Spindichteverteilung im Vinylaminyloxid 52 zu ermitteln :



Alle Markierungsversuche nach der bisher erfolgreich angewandten Methode der Erzeugung von Aminylradikalen durch Zersetzung des entsprechenden Tetrazens ⁷⁹⁾ 138 und dessen Reaktion mit dem ^{17}O -angereicherten Sauerstoffgas zum Vinylaminyloxid schlugen jedoch fehl :



Deshalb wurde die Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin notwendig, das durch Addition an Benzol-sulfonylacetylen das markierte Nitron 50a liefern würde :

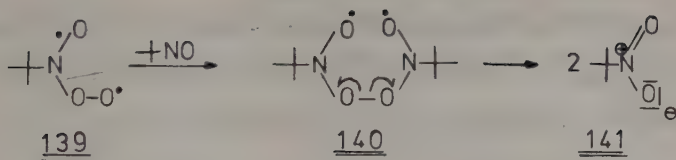
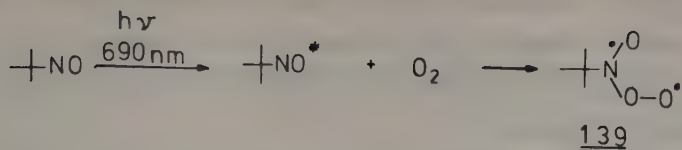


Durch Oxidation von 50a wäre schließlich das ^{17}O -markierte Vinylaminyloxid 52a zugänglich.

F.VII.1. Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin

Wegen des hohen Preises des ^{17}O -angereicherten Sauerstoff-gases war nur eine im Mikromaßstab anwendbare Methode zur Darstellung des markierten tert-Butylhydroxylamins möglich. Als erfolgreich erwies sich eine von J. A. Massen und Th. J. De Boer ⁸⁰⁾ beschriebene photochemische Reaktion von 2-Methyl-2-nitrosopropan mit molekularem Sauerstoff zum 2-Methyl-2-nitropropan 141 :

Nach dem von den Autoren diskutierten Reaktionsmechanismus bewirkt die Bestrahlung mit Rotlicht ($\lambda = 690 \text{ nm}$) einen $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$ -Uebergang ^{81,82)} der Nitrosogruppe :



Die anschließend erfolgende Reaktion mit dem Sauerstoff führt zum Diradikal 139, welches mit einem weiteren Molekül 2-Methyl-2-nitrosopropan zum Diradikal 140 reagiert. Die schließlich erfolgende β -Spaltung ⁸³⁾ von 140 liefert das 2-Methyl-2-nitropropan 141.

Durch Reduktion dieser Nitroverbindung mit Zink in wäßriger Ammoniumchloridlösung ist tert-Butylhydroxylamin ^{84,85)} darstellbar.

Zur Darstellung von ¹⁷O-angereichertem 2-Methyl-2-nitropropan wurde ein vorher evakuierter (0,1 Torr) Reaktionskolben mit dem 10%ig ¹⁷O-angereichertem Sauerstoffgas (100 ml) gefüllt. Um eine während der Reaktion notwendige hohe Sauerstoffkonzentration ⁸⁰⁾ in der Reaktionslösung zu gewährleisten, wurde langsam aus einem sich auf dem Reaktionskolben befindlichen Tropftrichter eine Lösung von 2-Methyl-2-nitrosopropan in n-Pentan in den unter IR-Bestrahlung stehenden Reaktionskolben eingetropft. Die dadurch erhält-

liche Nitroverbindung wurde schließlich zum tert-Butylhydroxylamin reduziert. Bei dieser Reaktion sollte der Anreicherungsgrad des ^{17}O -Isotops natürlich um die Hälfte auf etwa 5% abnehmen.

Die Reaktion des tert-Butylhydroxylamins mit Benzolsulfonylacetylen lieferte dann das Nitron 50a.

Durch Vergleich der massenspektroskopischen Daten des ^{17}O -markierten- 50a mit denen des nicht markierten Nitrons 50 ließ sich ein ^{17}O -Gehalt von 4,6% ermitteln.

F.VII.2. Kopplungskonstanten und Spindichteverteilung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)-vinylaminyloxids

Durch Oxidation des Nitrons 50a mit Nickelperoxid in Chloroform/Aethanol (10/1) wurde eine zur Ermittlung der Sauerstoffkopplungskonstanten ausreichende Radikalkonzentration erhalten.

Wegen der relativ geringen ^{17}O -Anreicherung des Vinylaminyloxids 52a ist deren Angabe allerdings mit einer Fehlerbreite von $\pm 0,5$ G behaftet : $a^{\text{O}} = 18,5 \text{ G} \pm 0,5 \text{ G}$.

Die Stickstoff- und die Protonenkopplungskonstanten konnten dem ESR-Spektrum dagegen ohne Schwierigkeiten entnommen werden. Sie entsprechen recht genau den bereits in Abschnitt B.III.2. angegebenen : $a^{\text{N}} = 8,2 \text{ G}$; $a_{\text{C}\alpha}^{\text{H}} = 1,6 \text{ G}$; $a_{\text{C}\beta}^{\text{H}} = 7,3 \text{ G}$.

Bei Anwendung der ermittelten Q_{NN}^{N} - und Q_{OO}^{O} -Parameter sowie der McConnell-Beziehung (1) ($Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -27 \text{ G}$) errechnen sich die Spindichten im Vinylaminyloxid 52a wie folgt :

$$S^O = 0,524 \quad ; \quad S^N = 0,248 \quad ; \quad S_{\alpha-C}^C = -0,059 \quad ; \quad S_{\beta-C}^C = 0,27$$

Die Aufsummierung der Spindichten ($\sum S = 0,98$) an den einzelnen Atomen ergibt einen Wert von ungefähr eins ; die Anwendung der Q-Parameter wird dadurch wiederum sehr gut gerechtfertigt.

Die auf empirischem Wege gefundenen Spindichten im Vinylaminyloxid 52a führen zu folgenden Erkenntnissen :

- 1) Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Sulfonylgruppe ist vernachlässigbar. Dies steht in Übereinstimmung mit bereits bei anderen Radikaltypen experimentell gefundenen Ergebnissen ⁴⁴⁾.
- 2) Die Spindichteverteilung im Vinylaminyloxid läßt sich mit derjenigen im Amidinyloxid 128 gut vergleichen. Die relativ große Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die konjugierte Vinylgruppe erfolgt also auch hier weitgehend auf Kosten der Spindichte am Stickstoffatom.

Der sich bei 2) ergebende Vergleich der Spindichteverteilung im Vinylaminyloxid 52a mit der des Amidinyloxids 128 führt wiederum zu der schon in Abschnitt B.III.3. unbeantwortet gebliebenen Frage, in welchem Maße die als Elektronenakceptor fungierende Sulfonylgruppe die Spindichteverteilung in Vinylaminyloxiden beeinflusst.

Da Vinylaminyloxide des Typs 2b, die keinen Elektronenakzeptorsubstituenten am β -C-Atom der Vinylgruppe besitzen, bisher nicht zugänglich sind, muß an dieser Stelle auf HMO-Spindichteberechnungen nach dem McLachlan-Verfahren ⁸⁶⁾ zurückgegriffen werden, um eine Aussage über diesen Effekt machen zu können.

F.VII.3. Quantenmechanische Berechnung der Spindichte- verteilung in Vinylaminyloxiden nach dem HMO- McLachlan-Verfahren

Bis vor kurzem ließen Spindichteberechnungen nach der Methode von McLachlan bei Aminyloxiden jegliche experimentelle Grundlage vermissen.

Erst durch die Ermittlung von einfach zu handhabenden Q-Parametern und deren Nachprüfung durch ^{17}O -Markierung möglichst vieler verschiedenartiger Aminyloxidtypen war eine sinnvolle Anwendung von solchen Berechnungen gegeben.

I. Lotz ¹³⁾ gelang es vor kurzem durch eine systematische Angleichung der berechneten Spindichten an die experimentell ermittelten, allgemeingültige Störparameter h_X und k_{XY} der Gleichungen (10) und (11) für Aminyloxide zu bestimmen :

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad (10) \quad ; \quad \beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC} \quad (11)$$

Dabei beinhaltet h_X eine Korrektur der durch die Heteroatome X veränderten Coulombpotentiale (gegenüber einem C-Atom) und k_{XY} die veränderten Resonanzintegrale der Atome X und Y. HMO-Spindichteberechnungen nach McLachlan ⁸⁶⁾ mit den von ihr ermittelten h_X und k_{XY} -Parametern für Aminyloxide lieferten eine sehr gute Uebereinstimmung der berechneten mit den experimentell zugänglichen Spindichten bei den ^{17}O -markierten Aminyloxiden 106, 107, 120, 121, 124, 128 und 131 :

$$h_O = 1,2 \quad ; \quad h_N = 1,5 \quad ; \quad k_{NO} = 1,6 \quad ; \quad k_{CN} = 0,9 - 1,1$$

$$h_{N_{\text{Azomethin}}} = 0,4 \quad ; \quad k_{CN_{\text{Azomethin}}} = 1,2 - 1,3 \quad ; \quad k_{CC(o, m)} = 1,1$$

Bei Benutzung der von I. Lotz ermittelten Parameter (h_O , h_N , k_{NO} , und $k_{CN} = 1,1$) wurde eine Uebereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spindichte-Verteilung für 52 nur dann erreicht, wenn $h_{C_\beta} = 0,4$ gewählt wurde ($\lambda = 1,2$):

$$S_{\text{exp.}} \quad S^O = 0,542 ; S^N = 0,248 ; S^C_{\alpha-C} = -0,059 ; S^C_{\beta-C} = 0,27$$

$$S_{\text{ber.}} \quad S^O = 0,509 ; S^N = 0,244 ; S^C_{\alpha-C} = -0,032 ; S^C_{\beta-C} = 0,278$$

Der Wert für das Coulombpotential (h_{C_β}) entspricht exakt demjenigen für das Amidinyloxid 128 ($h_{N_{\text{Azomethin}}}$).

Dies führt zu dem Schluß, daß die als Elektronenacceptor fungierende Sulfonylgruppe das Coulombpotential des β -C-Atoms der Vinylgruppe im Vergleich zu unsubstituierten Vinylaminyloxiden etwa in dem gleichen Maße erhöht wie der Ersatz des β -C-Atoms durch Stickstoff.

Die Größe dieses Effektes der Sulfonylgruppe konnte durch eine weitere McLachlan-Berechnung für das unsubstituierte N-tert-Butylvinylaminyloxid abgeschätzt werden, bei der außer h_{C_β} ($h_{C_\beta} = 0$) keine weiteren Veränderungen gegenüber obiger Berechnung vorgenommen wurden.

Dabei ergab sich die folgende Spindichte-Verteilung:

$$S^O = 0,485 ; S^N = 0,308 ; S^C_{\alpha-C} = -0,111 ; S^C_{\beta-C} = 0,317$$

Danach muß also bei unverdrillten N-Alkylvinylaminyloxiden ohne Elektronenacceptorsubstituent mit einer höheren Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe und am Stickstoffatom gerechnet werden. Die Spindichte am Sauerstoffatom ist dagegen niedriger.

F.VIII. Spindichteberechnung nach dem McLachlan Verfahren für Acylaminyloxide

In Abschnitt F.VI. wurde die ^{17}O -Markierung des N-Acetyl-N-tert-butylaminyloxids 137 beschrieben. Auf die Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Spindichteverteilung wurde dort bereits hingewiesen. Ursache dafür ist die bisher noch unbekannte Spindichte am Carbonylsauerstoffatom.

Die im folgenden durchgeführte Spindichteberechnung nach dem McLachlan-Verfahren kann daher keinen Anspruch auf Exaktheit erheben, sondern soll lediglich einen Trend aufzeigen.

Auch hier wurden wieder die von I. Lotz¹³⁾ ermittelten Parameter h_{O} , h_{N} , k_{NO} und k_{CN} übernommen.

Eine Variierung des Coulombpotentials für den Carbonylsauerstoff ($h_{\text{O}_{\text{CO}}}$) und des Resonanzintegrals (k_{CO}) ergab mit $h_{\text{O}_{\text{CO}}} = 0,8$ und $k_{\text{CO}} = 1,2$ eine gute Uebereinstimmung der berechneten mit den empirisch ermittelten Spindichten (F.VI.1.) innerhalb der Aminyloxidgruppe ($\lambda = 1,2$) :

$$\begin{array}{llll} \rho_{\text{exp.}} \rho_{\text{NO}}^{\text{O}} = 0,575 ; \rho^{\text{N}} = 0,234 & \text{---} & \text{---} \\ \rho_{\text{ber.}} \rho_{\text{NO}}^{\text{O}} = 0,551 ; \rho^{\text{N}} = 0,212 ; \rho_{\alpha\text{-C}}^{\text{C}} = 0,058 ; \rho_{\text{C=O}}^{\text{O}} = 0,18 \end{array}$$

F.IX. Einfluß von Methoxycarbonylgruppen auf die Spindichteverteilung in Vinylaminyloxiden

Eine ^{17}O -Markierung des Aminyloxidsauerstoffs im N-tert-Butyl(1,2-dimethoxycarbonyl)-vinylaminyloxid 11 wurde

bisher noch nicht durchgeführt, da eine zur Ermittlung der Sauerstoffkopplungskonstanten genügend hohe Radikalkonzentration nicht erreicht werden konnte.

Spindichteberechnungen erschienen jedoch aus folgenden Gründen interessant :

- 1) Das Vinylaminyloxid 11 kann durch das Modell eines vinylgen Acylaminyloxids angenähert beschrieben werden. Die bei der Spindichteberechnung des Acylaminyloxids 137 benutzten $h_{O_{C=O}}$ - und $k_{C=O}$ -Parameter sollten deshalb zur Trendrechnung anwendbar sein.
- 2) Da außerdem McLachlan-Berechnungen des Vinylaminyloxids 52 und eines unsubstituierten Vinylaminyloxids (F.VIII.3. $h_C = 0$) vorliegen, wäre der Einfluß der konjugierten Methoxycarbonylgruppe auf die Spindichteverteilung von Vinylaminyloxiden qualitativ erkennbar.

Mit den von I. Lotz ¹³⁾ ermittelten Parametern für die Aminyloxidgruppe ($h_{O_{NO}}$, h_N , k_{NO}) und den bei dem Acylaminyloxid 137 benutzten k_{CO} und h_O -Parametern wurde keine befriedigende Übereinstimmung mit den empirisch ermittelten Spindichten am Stickstoff- und am β -C-Atom erreicht.

Dies wird erklärbar, wenn man bedenkt, daß der Einfluß konjugierter Methoxycarbonylgruppen gleichgesetzt wurde mit demjenigen von konjugierten Acylgruppen.

Außerdem fehlt bisher noch jeder experimentell abgesicherte Anhaltspunkt dafür, in wie weit die Estergruppe am α -C-Atom der Vinylgruppe die Spindichteverteilung im Vinylaminyloxid 11 beeinflusst.

Trotzdem läßt die durchgeführte McLachlan-Berechnung erkennen, daß die in Konjugation zur Vinylgruppe befindlichen Carbonylgruppen eine drastische Erniedrigung der Spindichte in der Aminyloxidgruppe bewirken.

Vielleicht liegt darin die Ursache für die unterschiedlichen Dimerisierungen der Vinylaminyloxide 11 und 44.

G. Zusammenfassung

Durch Oxidation der Nitrone 10, 42 und 50 gelang erstmals die Darstellung von Vinylaminyloxiden mit einem Proton am β -C-Atom der Vinylgruppe.

Die ermittelten Kopplungskonstanten zeigten das Vorliegen von Vinylaminyloxiden mit erheblicher Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die konjugierte Vinylgruppe.

Durch Anwendung der McConnell-Beziehung ließ sich aus den Werten für $a_{\beta-H}^H$ die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe ermitteln.

So ergab sich für 52 $\rho_{\beta-C} = 0,27$, was auf eine ebene Struktur dieses Radikals hinweist.

a^N und $a_{\alpha-H}^H$ stimmen gut mit den entsprechenden Werten der vergleichbaren Azomethin-aminyloxide überein ⁶⁾.

Aber auch für die α -substituierten Radikale 11 ($\rho_{\beta-C} = 0,24$) und 44 ($\rho_{\beta-C} = 0,19$) mußte eine nur geringe Verdrillung der Vinylgruppe angenommen werden. Deshalb wurde auf das Vorliegen der Radikale in der in Abschnitt B.I.3. und B.II.3. angegebenen Konformation geschlossen.

Die dargestellten Vinylaminyloxide verdanken ihre zum ESR-spektroskopischen Nachweis ausreichende Stabilität den Elektronenacceptorsubstituenten, die die Reaktivität am β -C-Atom der Vinylgruppe entscheidend herabsetzen.

Die untersuchten Reaktionen der Radikale 11, 44 und 52 mit Nitrosoverbindungen, Nitronen und Nitriloxiden zeigten deren ausgeprägten Elektronendonatoreigenschaften.

Eine präparative Aufarbeitung der Radikallösungen führte im Falle der Vinylaminyloxide 11 und 44 zur Isolierung von Dimeren. Durch deren Strukturaufklärung konnte gezeigt werden, das es sich dabei um die verschieden verknüpften Produkte 33 bzw. 46 handelt.

Die Versuche, verschieden substituierte Nitrone durch Addition von tert-Butylhydroxylamin an Acetylenverbindungen darzustellen, waren nur in einigen Fällen erfolgreich, da die primär entstandenen Nitrone leicht Folgereaktionen eingingen. Die Ursache dafür lag in deren Eigenschaft, 1,3-dipolare Cycloadditionen mit noch vorhandener Acetylenverbindung einzugehen.

Unerwünschte Folgereaktionen erschwerten auch die Darstellung von N-Arylnitronen. Diese reagieren nämlich äußerst leicht mit der im Gleichgewicht vorhandenen Vinylhydroxylaminform zu cyclischen N-Aryl-alkylaminyloxiden.

Weder durch sterisch anspruchsvolle- noch durch elektronen-drückende Substituenten im Phenylkern konnten diese Dimerisierungen verhindert werden.

Nur in einem Falle, nämlich durch Addition von Phenylhydroxylamin an Benzolsulfonylacetylen gelang die Darstellung eines monomeren N-Arylnitrons 94.

Beim Versuch der Darstellung eines N-Arylvinylaminyloxids durch Oxidation dieses Nitrons konnte jedoch nur ein cyclisches Sekundärradikal ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde für ^{17}O -mar-

kiertes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid und N-tert-Butyl-N-(3,5-di-tert-butyl)-phenylaminyloxid a^N und a^O in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Dabei wurde eine sehr gute Korrelation mit den E_T -Werten als empirischen Lösungsmittelparameter gefunden. Dadurch ergab sich die Möglichkeit der Ermittlung der Q_{NN}^N - und Q_{OO}^O -Parameter für die vereinfachte Beziehung $a^X = Q_{XX}^X \cdot \rho^X$:

$$Q_{NN}^N = 33,11 \text{ G} \quad ; \quad Q_{OO}^O = 35,28 \text{ G}$$

Durch ^{17}O -Markierung verschiedener Aminyloxidtypen, besonders auch solcher mit konjugierten π -Systemen zeigte sich überraschenderweise die allgemeine Gültigkeit der empirisch ermittelten Q-Parameter.

Auf diese Weise waren erstmals fundierte Aussagen über die Spindichteverteilung in Aminyloxiden mit konjugierten π -Systemen möglich.

Dabei zeigte sich, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in der Regel überwiegend auf Kosten von ρ^N erfolgt, während ρ^O nur in sehr geringem Maße verringert wird.

Schließlich wurde eine ^{17}O -Markierung des bereits im ersten Teil dieser Arbeit untersuchten Vinylaminyloxids 52 durchgeführt. Diese wurde durch Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin, dessen Umsetzung mit Benzolsulfonylacetylen im Mikromaßstab zum markierten Nitron 50a und Oxidation von 50a realisiert.

H. Experimenteller Teil

H.I. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte :

IR : Beckmann IR-8, IR-33; Perkin-Elmer 157 und 521

NMR: Varian A-60 und T-60

MS : Atlas CH-4

UV : Beckmann Acta III

ESR: Varian EE-9, EE-12, EE-15

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS).

Die g-Faktoren wurden durch Referenzmessung relativ zum Perylen-Kationradikal ($g = 2,002583$)⁸⁷⁾ gemessen.

H.II. Ausgangsprodukte und Hilfssubstanzen

Eine Reihe von nicht käuflichen Ausgangsprodukten wurde nach der in der jeweiligen Literaturstelle angegebenen Arbeitsvorschrift synthetisiert:

- 4 2-Methyl-2-nitrosopropan 88)
- 8 N-tert-Butylhydroxylamin 84,85)
- 23a Nitrosobenzol 89)
- 23b p-tert-Butylnitrosobenzol 90)
- 27 N-Benzyliden-anilin-N-oxid 91)
- 30 2,4,6-Trimethyl-benzoesäurenitriloxid 92)
- 40 Phenyl-benzolsulfonylacetylen 93)
- 49 Benzolsulfonylacetylen 94,95)
- 68 Phenylpropionsäurenitril 96)
- 77 N-Phenylhydroxylamin 97)
- 86 p-Methoxyphenylhydroxylamin 98)
- 89 N-(2,5-Di-tert-butyl)-phenylhydroxylamin 6)
- 100 1,4-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidiny1)-2-tetrazen 57)
- 109 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl)-phenyl-1,4-di-tert-butyl-2-tetrazen 67)
- 116 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin 99)
- 119 Tetra-(3,5-di-tert-butylphenyl)-hydrazin 101)
- 125 N,N'-Di-tert-butylformamidin 100)
- 129 N²-tert-Butyl-N¹-(3,5-di-tert-butyl)-phenylformamidin 31)
- 135 N-Chloracetamid 75)

H.III. Darstellung von Radikallösungen und Aufnahme der ESR-Spektren

- a) Eine etwa 10^{-3} m Lösung oder Aufschlämmung der Nitrone bzw. Hydroxylamine wurde in dem entsprechenden Lösungsmittel mit Bleidioxid oder Nickelperoxid ca. 2 min lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Verdünnen auf ca. 5×10^{-4} m wurde die Radikallösung in einem ESR-Röhrchen durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (ca. 0,1 Torr) und Auftauen entgast.

Für die ESR-Messung wurden die so vom Luftsauerstoff befreiten Lösungen unter Vakuum abgeschmolzen.

- b) Zur Untersuchung der Spin-Abfangreaktionen (spin trapping) der Vinylaminyloxide mit Nitrosoverbindungen, Nitrone und Nitriloxiden wurden ESR-Doppelröhrchen benutzt, wobei die Reaktionspartner erst nach dem Entgasen und dem ESR-spektroskopischen Nachweis der Vinylaminyloxide vermischt wurden

Auf die bei den ^{17}O -Markierungen angewandten Arbeitsmethoden wird später im einzelnen eingegangen werden.

H.IV. Darstellungsmethoden

H.IV.1.1. Darstellung des N-tert-Butyl-(1,2-dimethoxycarbonyl)-äthyliden-amin-N-oxids 10

Eine Lösung von 146 mg (1 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 10 ml Deuterochloroform wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 89 mg (1 mmol) tert-Butylhydroxylamin in 5 ml Deuterochloroform versetzt.

Nach 5-minütiger Reaktionsdauer wurde ein Teil der Lösung in ein NMR-Röhrchen gegeben und die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Folgende Signale wurden dabei gefunden :

$$\delta = 1,60 \text{ ppm (s, 9H) } ; \quad \delta = 3,53 \text{ ppm (s, 2H) }$$

$$\delta = 3,67 \text{ ppm (s, 3H) } ; \quad \delta = 3,87 \text{ ppm (s, 3H) }$$

Diese Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen in Cyclohexan und in Methanol als Lösungsmittel wiederholt und qualitativ UV-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurden folgende längstwellige Absorptionen gefunden :

in Cyclohexan: $\lambda_{\text{max}} = 284,1 \text{ nm}$, in Methanol: $\lambda_{\text{max}} = 278,9 \text{ nm}$

IR(CCl_4) : 1730 cm^{-1} (C=O)

H.IV.1.2. Darstellung des Vinylaminylaminylloxids 11

Die Oxidation des Nitrons 10 zu dem Vinylaminyloxid 11 wurde nach dem Verfahren a) mit Bleidioxid in Aether durchgeführt.

11 wies eine Halbwertszeit von ca. zwei Stunden auf.

Der g-Faktor wurde zu $g = 2,0060 \pm 0,0002$ ermittelt.

H.IV.1.3. Darstellung des Bisnitrons 33

Zu einer Aufschlämmung von 10 g Bleidioxid in 40 ml Chloroform wurde langsam eine frisch dargestellte Lösung von 10 mmol des Nitrons 10 in 40 ml Chloroform bei Raumtemperatur zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Bleidioxid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende ölige gelbe Rückstand wurde aus wenig Benzol/Petroläther (1/1) mehrmals umkristallisiert.

Es wurden 1,9 g (81%) farbloser Kristalle erhalten:

Fp. 94-95°C (Zers.)

$C_{20}H_{32}N_2O_{10}$	ber.	C 52,16	H 7,01	N 6,08
(460,47)	gef.	52,11	6,89	6,05

1H -NMR ($CDCl_3$) : 1,53 ppm (s,18H); 3,73 ppm (s,6H)

3,90 ppm (s,6H) ; 4,86 ppm (s,2H)

IR (KBr) : 1710 cm^{-1} und 1760 cm^{-1} (C=O); 1510 cm^{-1} (C=N)

UV (qualitativ): in Cyclohexan : λ_{max} = 274,8 nm

in Methanol : λ_{max} = 272,3 nm

MS : m/e = 348, 230(M^+ /2)

Beim Erhitzen des Dimeren 33 in einer Temperaturzelle konnte bei etwa 80°C ESR-spektroskopisch das Aminyloxid 35 nachgewiesen werden.

H.IV.2. Darstellung des (2-tert-Butyl-3,4,5-tri-methoxycarbonyl)-2,3-dihydroisoxazol-3-yl-essigsäuremethylesters 18

Bei folgenden Reaktionsbedingungen war die Ausbeute an 18 am größten :

1,8g (20 mmol) tert-Butylhydroxylamin und 6g (40 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden in 30 ml Benzol drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung im Vakuum fielen Kristalle der Verbindung 18 aus.

Sie wurden abgesaugt und aus wenig Chloroform umkristallisiert. Bissich ein dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt ergab :

Ausbeute 3,8g (49%) farblose Kristalle $F_p = 104^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_9$	ber.	C 51,47	H 6,21	N 3,75
(373,35)	gef.	51,41	6,16	3,54

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1,23 ppm (s,9H); 3,17 ppm (s,2H)
3,67 ppm (s,3H); 3,72 ppm (s,6H)
3,84 ppm (s,3H)

IR (KBr) : 1700 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} (C=O) ; 1650 cm^{-1} (C=C)

MS : $m/e = 373$ (M^+)

Die Oxidation von 18 zu den Iminyloxidradikalen 73 wurde nach dem Verfahren a) mit Bleidioxid durchgeführt.

Die Halbwertszeit dieser Radikale betrug bei Raumtemperatur etwa 8 Minuten.

H.IV.3.1. Darstellung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)-äthyliden-amin-N-oxids 42

Zu einer Lösung von 0,445g (5mmol) tert-Butylhydroxylamin in 20 ml Aethanol wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 1,2 g (5 mmol) Benzolsulfonyl-phenylacetylen in 20 ml Aethanol zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde noch drei Stunden gerührt, der Alkohol abdestilliert und der ölige Rückstand in wenig Aether aufgenommen. Bei Abkühlen der Lösung auf 0°C kristallisiert 42 aus. Nach viermaligem Umfällen aus Aether/Petroläther (5/2) wurde das Nitron 42 analysenrein erhalten. Die anfallenden Mutterlaugen enthalten noch das N-tert-Butyl-O-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)vinyl-hydroxylamin 41, welches nach Entfernung der Mutterlaugen am Rotavapor und mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether/Petroläther (1/19) ebenfalls isoliert wurde.

41

Ausbeute : 480 mg (30%) farblose Kristalle Fp = 102°C

$C_{18}H_{21}NO_3S$	ber.	C 65,42	H 6,39	N 4,23
(331,36)	gef.	64,80	6,43	4,14

1H -NMR ($CDCl_3$) : 1,12 ppm (s,9H); 5,45 ppm (s,1H, mit D_2O austauschbar); 6,70 ppm (s,1H); 7,1 ppm - 7,6 ppm (m,10H).

IR (KBr) : 3280 cm^{-1} (NH)

42

Ausbeute : 620 mg (38%) weiße Nadeln; Fp = 120-122°C

$C_{18}H_{21}NO_3S$	ber.	C 65,42	H 6,39	N 4,23
(331,36)	gef.	65,34	6,32	4,25

1H -NMR ($CDCl_3$) : 1,28 ppm (s,9H); 4,70 ppm (s,2H);
7,4 -8,3 ppm (m,10H)

IR (KBr) : 1560 cm^{-1} (C=N)

MS : $m/e = 331$ (M^+)

UV (qualitativ) : in Cyclohexan : $\lambda_{\max} = 273,4\text{ nm}$
in Methanol : $\lambda_{\max} = 270,8\text{ nm}$

H.IV.3.2. Darstellung des Cycloadditionsproduktes 43
durch Reaktion von 42 mit Acetylendicarbon-
säuredimethylester

663 mg (2mmol) des Nitrons 42 wurden in 30 ml Chloroform
mit 290 mg (2 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester
versetzt und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Der nach Abdestillieren des Chloroforms verbliebene Rück-
stand wurde mehrmals aus Aether umkristallisiert.

Ausbeute : 772 mg (81%) weiße Nadeln ; Fp = 177-178°C

$C_{24}H_{27}NO_7S$	ber.	C 60,88	H 5,75	N 2,96
(473,46)	gef.	60,89	5,55	3,01

1H -NMR (Aceton- d_6) : 0,62 ppm (s,9H); 3,54 ppm (s,3H)
3,99 ppm (s,3H); 4,43 ppm (s,2H)
7,2 ppm - 8,1 ppm (m,10H)

IR (KBr) : 1720 cm^{-1} und 1765 cm^{-1} (C=O)

MS : $m/e = 473$ (M^+)

H.IV.4.1. Darstellung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)vinylaminyloxids

Die Oxidation des Nitrons 42 zu dem Vinylaminyloxid 44 wurde nach dem Verfahren a) mit Nickelperoxid in Chloroform durchgeführt.

Die Halbwertszeit dieses Radikals betrug bei Raumtemperatur etwa 10 Minuten.

Der g-Faktor wurde zu $g = 2,0057 \pm 0,0002$ ermittelt.

Spin-Abfangreaktionen (spin trapping) mit Nitronen, Nitrosoverbindungen und Nitroxiden wurden nicht beobachtet.

H.IV.4.2. Dimerisierung des N-tert-Butyl-N-(2-benzolsulfonyl-1-phenyl)vinylaminyloxids 44

Zu einer Aufschlämmung von 5g Nickelperoxid in 30 ml Chloroform, die auf -10°C abgekühlt worden war, wurde unter Rühren eine Lösung von 662 mg (2 mmol) des Nitrons 42 zuge tropft. Sofort nach Beendigung der Zugabe (ca. 20 Minuten) wurde das Nickelperoxid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Der gelbe, ölige Rückstand wurde sofort in etwa 20 ml Aether aufgenommen. Nach ca zwei Stunden kristallisierte bei 0°C das Dimere 46 in analysenreiner Form aus.

Es war in Substanz, auch bei Raumtemperatur mehrere Wochen beständig, zerfiel aber beim Lösen in Chloroform sehr rasch. Deshalb war nur bei schnellem Arbeiten und in der Kälte ($0-10^{\circ}\text{C}$) die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums möglich .

Ausbeute : 100 mg (15%) weiße Blättchen; Zersetzung: 110°C

$C_{36}H_{40}N_2O_6S_2$	ber.	C 65,44	H 6,10	N 4,24
(660,7)	gef.	65,05	6,02	4,06

1H -NMR ($CDCl_3$) : 0,77 ppm (s,9H); 1,31 (s,9H); 6,30 ppm (s,1H); 6,33 ppm - 8,30 ppm (m,21H)

IR (KBr) : 1530 cm^{-1} (C=N)

MS (Felddesorption) : m/e = 660 (M^+)

H.IV.5.1. Darstellung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)- -äthyliden-amin-N-oxids 50

Zu einer Lösung von 180 mg (2 mmol) tert-Butylhydroxylamin in 10 ml Aethanol wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 332 mg (2 mmol) Benzolsulfonylacetylen in 10 ml Aethanol getropft.

Nach Beendigung des Zutropfens (etwa 10 Minuten) wurde noch zwei Stunden gerührt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Aether/Petroläther (2/1) umkristallisiert. Auf diese Weise konnte 50 analysenrein erhalten werden :

Ausbeute : 300 mg (58%) weiße Nadeln ; Fp = 126 -127°C

$C_{12}H_{17}NO_3S$	ber.	C 56,46	H 6,71	N 5,49
(255,26)	gef.	56,52	6,55	5,57

1H -NMR ($CDCl_3$) : 1,33 ppm (s,9H); 4,47 ppm (d,2H,J=6Hz)
7,10 ppm (t,1H,J=6Hz); 7,5 ppm-8,2 ppm (m,5H)

IR (KBr) : 1560 cm^{-1} (C=N)

MS : $m/e = 255$ (M^+)

$UV_{\text{(qualitativ)}}$: in Cyclohexan : $\lambda_{\text{max}} = 257,6\text{ nm}$
in Methanol : $\lambda_{\text{max}} = 251,5\text{ nm}$

H.IV.5.2. Darstellung des Cycloadditionsproduktes 51
durch Reaktion des Nitrons 50 mit Acetylen-
dicarbonsäuredimethylester

510 mg (2 mmol) des Nitrons 50 wurden in 30 ml Chloro-
form mit 300 mg (ca 2mmol) Acetylendicarbonsäuredimethyl-
ester versetzt und zwei Stunden am Rückfluß erhitzt.

Nach Abdestillieren des Chloroforms und zweimaligem Um-
fällen aus Benzol/Petroläther (1/5) wurde 51 analysen-
rein erhalten:

Ausbeute : 625 mg (78%) ; farblose Nadeln; Fp = 110-112°C

$C_{18}H_{23}NO_7S$	ber.	C 54,40	H 5,83	N 3,53
(397,37)	gef.	54,43	5,67	3,64

1H -NMR (Aceton, d_6) : 1,10 ppm (s, 9H); 3,50-3,70 ppm (m, 2H);
4,97- 5,13 ppm (m, 1H); 3,70 ppm (s, 3H);
4,93 ppm (s, 3H); 7,60-8,13 ppm (m, 5H).

IR (KBr) : 1720 cm^{-1} und 1750 cm^{-1} (C=O)

MS : $m/e = 397$ (M^+)

H.IV.5.3. Darstellung des N-tert-Butyl-(2-benzolsulfonyl)
-vinylaminyloxids 52

Die Oxidation des Nitrons 50 zu dem Vinylaminyloxid 52

wurde nach dem Verfahren a) mit Nickelperoxid in Chloroform durchgeführt.

52 wies eine Halbwertszeit von ca zwei Stunden auf.

Der g-Faktor wurde zu $g = 2,0057 \pm 0,0002$ ermittelt.

Die Spin-Abfangreaktionen (spin trapping) von 52 mit Nitrosobenzol und mit dem Nitron 50 wurden nach der Methode b) durchgeführt.

H.IV.5.4. Dimerisierungsreaktion des Vinylaminyloxids 52

Eine Lösung von 255 mg (1mmol) des Nitrons 50 in 30ml Chloroform wurde unter Eiskühlung langsam zu einer Aufschlammung von 5 g Nickelperoxid in 20 ml Chloroform zugeotropft. Sofort nach Beendigung der Zugabe (ca 20 Minuten) wurde vom Nickelperoxid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in wenig kaltem Aether aufgenommen.

Nach fünf Stunden Stehen im Eisschrank kristallisierte das Dimere in analysenreiner Form aus.

In Substanz war es längere Zeit beständig, in Lösung (CHCl_3 , Aceton, Aethanol, Benzol) zerfiel es jedoch rasch in nicht näher untersuchte Produkte. Die Aufnahme eines zur Strukturauflklärung unerläßlichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums war daher unmöglich.

Ausbeute : 25 mg (10%) ; Zersetzungsbereich : 80 - 85°C ;
farblose Kristalle

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$	ber.	C 56,68	H 6,34	N 5,51
(508,51)		56,63	6,64	5,46

IR (KBr) : 1560 cm^{-1}

MS(Felddesorption) = m/e = 508 (M⁺)

H.IV.6. Reaktion von Propiolsäuremethylester 57 mit
tert-Butylhydroxylamin

0,89 g (10 mmol) tert-Butylhydroxylamin wurden in 10 ml
absolutem Aether gelöst. Dann wurde langsam unter Eis-
kühlung eine ätherische Lösung von Propiolsäuremethylester
(1,68 g = 20 mmol) zugetropft.

Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung
vierzig Stunden in das Eisfach gestellt.

Es bildeten sich farblose Nadeln, die nach Einengen der
ätherischen Lösung abgesaugt wurden.

Die entstandene Substanz konnte durch Sublimation analysen-
rein erhalten werden :

Ausbeute : 1,5 g (35%) farblose Kristalle ; Sublp. 133-134°C

C ₁₁ H ₁₅ NO ₄	ber.	C 58,65	H 6,71	N 6,22
(225,24)	gef.	58,67	6,41	6,13

¹H-NMR (CDCl₃) : 1,53 ppm (s,9H) ; 3,73 (s,3H) ;
6,61 ppm (d,1H,J=16Hz) ; 7,37 ppm (d,1H,
J=16Hz) ; 8,13 ppm (s,1H)

IR (KBr) : 1690 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹ (C=O) ; 1620 cm⁻¹ (C=C)

Es kann auf Grund all dieser spektroskopischen Daten nicht
entschieden werden, um welche der vorgeschlagenen Struk-
turen 59 - 62 es sich bei der isolierten Verbindung handelt.
Eine eindeutige Strukturzuweisung wäre durch eine Röntgen-
strukturanalyse möglich.

H.IV.7. Reaktion von Phenylpropiolsäureäthylester 62
mit tert-Butylhydroxylamin

870 mg (5 mmol) Phenylpropiolsäureäthylester und 445 mg
(5 mmol) tert-Butylhydroxylamin wurden in 70 ml absolutem
Aether bei Raumtemperatur 70 Stunden gerührt.

Anschließend wurde die Lösung bis auf ca 20 ml eingeeengt.
Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank (ca. -5°C) kristal-
lisierte die Verbindung 64 in analysenreiner Form aus.

Ausbeute : 900 mg (71%) farblose Kristalle ; Fp. = $103-104^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	ber.	C 71,86	H 6,96	N 6,45
(217,26)	gef.	71,34	7,04	6,44

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1,23 ppm (s,9H); 5,33 ppm (s,1H);
7,40 ppm (s,5H)

IR (KBr) : 1720 cm^{-1} (C=O)

MS : m/e = 217 (M^+)

Zur Aufnahme der Röntgenstrukturanalyse ⁴⁵⁾ wurden 100 mg
64 bei Raumtemperatur in 20 ml Aether gelöst und zur
Kristallisation langsam auf 0°C abgekühlt. Dadurch bildeten
sich die zur Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Kristalle.

H.IV.8. Reaktion von Phenylpropiolsäurenitril ⁹⁶⁾ mit
tert-Butylhydroxylamin

Zu einer Lösung von 178 mg (2 mmol) tert-Butylhydroxylamin
in 20 ml absolutem Aether wurden unter Eiskühlung 508 mg
(2 mmol) Phenylpropiolsäurenitril in 20 ml absolutem

Aether zugetropft.

Nach 5-stündigem Stehen bei dieser Temperatur schieden sich schwach gelb gefärbte Kristalle ab, die abgesaugt und aus Aether umkristallisiert wurden. Dadurch wurde 70 analysenrein erhalten.

Ausbeute : 178 mg (52%) gelbliche Kristalle ; Fp. 138 °C

$C_{22}H_{21}N_3O$	ber.	C 76,94	H 6,16	N 12,24
(343,41)	gef.	76,62	6,25	12,31

1H -NMR ($CDCl_3$) 0,8 ppm (s,9H); 5,13 ppm (s,1H); 5,37 (s,1H);
7,00 ppm - 7,50 ppm (m,10H)

IR (KBr) : 2200 cm^{-1} (CN)

MS : m/e = 343 (M^+)

H.IV.9.1. Darstellung des 2:2-Adduktes 79 aus N-Phenylhydroxylamin und Acetylendicarbonsäuredimethylester

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von Winterfeldt et al²⁰⁾ dargestellt und mehrfach aus Methylenchlorid umkristallisiert, bis eine analysenreine Substanz entstand :

Ausbeute : 78% farblose Kristalle ; Fp. 93°C (Lit. 91-93°C)

$C_{24}H_{26}N_2O_{10}$	ber.	C 57,36	N 5,58	H 5,21
(502,46)	gef.	56,95	5,48	5,20

IR (KBr) : 1735 cm^{-1} (C=O)

H.IV.9.2. Die Oxidation von 79 zu dem Aminyloxid 85 wurde nach der Methode a) vorgenommen.

H.IV.10. Reaktion von p-Methoxyphenylhydroxylamin 86⁹⁸⁾
mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum
Enaminketon 88

Zu einer Lösung von 280 mg (2 mmol) p-Methoxyphenyl-
hydroxylamin in 20 ml absolutem Aether wurden unter Eis-
kühlung 287 mg (ca 2 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethyl-
ester getropft. Nachdem diese Reaktionsmischung über Nacht
im Eisschrank gestanden hatte, wurde der Aether entfernt.
Dabei schied sich ein braunes Oel ab, welches in wenig
Methanol aufgenommen wurde. Beim Abkühlen auf ca -10°C
schieden sich Kristalle von 88 aus.

Nach zweimaligem Umfällen aus Methanol konnte 88 analysen-
rein erhalten werden.

Ausbeute : 237 mg (56%) farblose Nadeln ; Fp. = 186-187°C

$C_{11}H_{21}NO_{10}$	ber.	C 53,90	H 5,00	N 3,31
(423,37)	gef.	53,67	5,02	3,20

1H -NMR ($CDCl_3$) 3,63 ppm (s, 3H); 3,67 ppm (s, 3H);
3,70 ppm (s, 3H); 3,77 ppm (s, 3H);
3,90 ppm (s, 3H); 4,10 ppm (s, 1H; austausch-
bar mit D_2O); 5,00 ppm (s, 1H);
6,70 ppm - 7,27 ppm (m, 4H)

IR (KBr) : 3470 cm^{-1} (NH)

MS : m/e = 423 (M^+)

H.IV.11.1. Reaktion von 2,5-Di-tert-butylphenylhydroxylamin ⁶⁾ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Enaminketon 89

Analoges Verfahren zu H.IV.10. ; Ansatz : 2 mmol

Ausbeute : 15 mg (3%); farblose Kristalle; Fp. = 78-80°C
(aus Methanol)

C ₂₆ H ₃₅ NO ₉	ber.	C 61,77	H 6,98	N 2,77
(505,55)	gef.	61,19	7,04	2,46

IR (KBr) : 3400 cm⁻¹ (NH); 1720 cm⁻¹ (C=O)

MS : m/e = 505 (M⁺)

H.IV.11.2. Darstellung des N-Aryl-enaminylnradikals 90

Die Oxidation des Enaminketons 89 zu dem N-Aryl-enaminylnradikal 90 wurde nach dem Verfahren a) mit Bleidioxid in Benzol durchgeführt.

90 wies eine Halbwertszeit von mehreren Stunden auf. Der g-Faktor wurde zu $g = 2,0033 \pm 0,0002$ ermittelt, wodurch 90 eindeutig als Enaminylnradikal identifiziert war.

H.IV.12.1. Darstellung des cyclischen Hydroxylamins 92
durch Reaktion von Benzolsulfonylacetylen 49
mit Phenylhydroxylamin

Zu einer Lösung von 218 mg (2 mmol) Phenylhydroxylamin in 20 ml Aethanol wurden unter Eiskühlung 332 mg (2 mmol) Benzolsulfonylacetylen in 20 ml Aethanol zugeotropft.

Nach der Zugabe wurde noch 7 Stunden bei 0°C gerührt und anschließend der Alkohol am Rotavapor entfernt. Der feste Rückstand wurde mehrmals aus Aether/Chloroform (10/1) umgefällt bis 92 analysenrein vorlag.

Ausbeute : 385 mg (70%) ; weiße Nadeln ; Fp. 104-106°C

$C_{28}H_{26}N_2O_6S_2$	ber.	C 61,09	H 4,76	N 5,09
(550,50)	gef.	61,02	4,77	5,07

1H -NMR (Aceton- d_6) : 3,8 ppm (d, 2H, J=6Hz); 4,8 ppm (d, 1H, J=6Hz); 5,10 ppm (t, 1H, J=6Hz); 6,13 ppm (t, 1H, J=6Hz); 6,13 ppm (d, 1H, J=6Hz); 6,70 ppm - 8,1 ppm (m, 20H); 8,50 ppm (s, 1H, austauschbar mit D_2O)

IR (KBr) : 3400 cm^{-1} (OH)

MS : m/e = 550 (M^+)

H.IV.12.2. Darstellung des cyclischen Aminyloxids 93

Eine Oxidation von 92 mit Bleidioxid oder Nickelperoxid in Benzol oder in Chloroform nach Methode a) führte zu dem cyclischen Aminyloxid 93.

H.IV.13.1. Reaktion von Benzolsulfonyl-phenylacetylen mit Phenylhydroxylamin zum Nitron 94

Zu einer kalten (0°C) Lösung von 220 mg (ca 2 mmol) N-Phenylhydroxylamin in 20 ml Aethanol wurden langsam

485 mg (ca. 2 mmol) Benzolsulfonyl- phenylacetylen in 20 ml Aethanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe (etwa 20 Minuten) wurde bei dieser Temperatur noch 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Alkohol abdestilliert und der verbleibende Rückstand aus Aether fünfmal umkristallisiert.

Ausbeute : 430 mg (61%) ; farblose Kristalle ; Fp. 123-124°C

$C_{20}H_{17}NOS$	ber.	C 68,37	H 4,88	N 3,99
(351,34)	gef.	68,15	4,64	3,82

1H -NMR ($CDCl_3$) : 5,07 ppm (s, 2H); 7,00 - 8,30 ppm (m, 15H);

IR (KBr) : 1560 cm^{-1} (C=N)

UV (qualitativ) : in Cyclohexan $\lambda_{max} = 307,2 \text{ nm}$
in Methanol $\lambda_{max} = 299,8 \text{ nm}$

MS : m/e = 351 (M^+)

H.IV.13.2. Reaktion des N-Arylnitrons 94 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

350 mg des Nitrons 94 wurde mit 143 mg Acetylendicarbonsäuredimethylester in 40 ml Chloroform 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des Chloroforms verbliebene Rückstand konnte zwar nicht zur Kristallisation gebracht werden, die Struktur 95 der erhaltenen Verbindung ließ sich jedoch aus den spektroskopischen Eigenschaften ableiten.

MS : m/e = 439 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3,67 ppm (s,3H); 4,07 ppm (s,3H); 4,45 ppm
ppm (s,1H); 4,57 ppm (s,1H, austauschbar mit
 D_2O); 6,50 ppm - 8,30 ppm (m,15H)
 IR (KBr) : 3460 cm^{-1} (NH); 1750 cm^{-1} (C=O)

H.V.1. Darstellung der ^{17}O -markierten Aminyloxide

Sämtliche ESR-Spektren der ^{17}O -markierten Aminyloxide wurden mit dem Gerät Varian EE 12 aufgenommen. Zur Bestrahlung der Proben diente ein Quecksilber-Höchstdruckbrenner (HBO 500). Folgende Methoden fanden dabei Anwendung :

Methode A

Für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny1-1- ^{17}O -oxid (100) und N-tert-Butyl-N-(3,5-di-tert-butyl)-phenyl-aminy1- ^{17}O -oxid (107):

Die ESR-Röhrchen wurden vor Gebrauch bei 0,1 Torr sorgfältig ausgeheizt, um den an der Glasoberfläche befindlichen Wasserfilm zu entfernen.

Lösungen der entsprechenden Tetrazene ^{57,67}) (ca. 10 mg in 0,5 ml sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Lösungsmittel) wurden in ein ESR-Röhrchen gegeben und durch fünfmaliges Einfrieren mit flüssigem Stickstoff, Evakuieren (0,1 Torr) und Auftauen entgast. Anschließend wurden etwa 2-5 ml eines 1:1-Gemisches aus Sauerstoff (^{17}O -Gehalt: 10%) und Stickstoff in das ESR-Röhrchen kondensiert und danach dieses abgeschmolzen. Dann wurde durch leichtes Erwärmen bzw. Bestrahlen (zur Erzeugung von 100 in Tetrahydrofuran,

Aceton, Acetonitril, Isopropylalkohol, Aethanol, Methanol) das Tetrazen zersetzt. Das Röhrchen wurde anschließend geöffnet und wie oben von überschüssigem Sauerstoff befreit. Nach erneutem Abschmelzen konnte das ESR-Spektrum aufgenommen werden.

Methode B

Für N.N-Bis-[(3,5-di-tert-butyl)phenyl]-aminyl- $[^{17}\text{O}]$ -oxid 124 :

124 wurde entsprechend Methode A durch Erhitzen der Lösung des Tetraarylhydrazins ¹⁰¹⁾ in Toluol (10 mg in 0,5 ml Toluol) erzeugt. ^{17}O -Gehalt des Sauerstoffs: 40 %.

Methode C

Für die Bildung von 128 wurde Sauerstoff mit 10 % ^{17}O -Gehalt, für die Erzeugung von 120-122 und 131b mit 40 % ^{17}O -Gehalt benutzt.

Die mit den Lösungen der Ausgangsstoffe und Sauerstoff beschickten ESR-Röhrchen (siehe Methode A) wurden bestrahlt. Zur Erreichung der für die Bestimmung von a^0 notwendigen optimalen Radikalkonzentration während der Meßdauer wurden die folgenden Reaktionsbedingungen angewandt:

9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridinyl-10- $[^{17}\text{O}]$ -oxid (120):
10 mg Amin ⁹⁹⁾ und 0,1 ml Di-tert-butylperoxid in 0,5 ml Cumol. Bestrahlungsdauer: 5 min bei -78°C .

Carbazolyl-9- $[^{17}\text{O}]$ -oxid (121):

10 mg Amin und 0,1 ml Di-tert-butylperoxid in 0,3 ml Benzol/
0,1 ml 3,5-Di-tert-butyltoluol. Bestrahlungsdauer: 5 min bei 20°C .

Phenoxazinyll-10- [^{17}O]-oxid (122):

10 mg Amin und ein Tropfen Di-tert-butylperoxid in 0,4 ml Benzol/0,2 ml Methanol. Bestrahlungsdauer: 5 min bei 10° C.

N¹.N²-Di-tert-butylformamidinyl-N¹- [^{17}O]-oxid (128):

0,1 ml Amidin ¹⁰⁰⁾ und 0,1 ml Di-tert-butylperoxid in 0,5 ml Benzol. Bestrahlungsdauer: 15 sec. in eingefrorenem Zustand (- 78° C).

N²-tert-Butyl-N¹-(3,5-di-tert-butyl)-phenylformamidinyl-N¹- [^{17}O]-oxid (131b):

10 mg Amidin ³¹⁾ und 10 mg Azo-bis-isobutyronitril in 0,5 ml Toluol. Bestrahlungsdauer: 2 min bei - 78° C.

Methode D

N-Acetyl-N-tert-butyl-aminyloxid (137):

Bestrahlungsdauer (20 sec. bei 20° C) des N-Chloracetamids ⁷⁵⁾ (0,1 ml) in 0,5 ml n-Pentan in Gegenwart von Sauerstoff (40 % ^{17}O -Gehalt) ergab 137.

H.V.2. Darstellung des Tetrazens 138

Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift von W.Sucrow et al. ⁷⁹⁾:

Zur Lösung von 332mg (2 mmol) Benzolsulfonylacetylen in 50 ml absolutem Aether wurden unter Eiskühlung (0° C) 176 mg (2 mmol) tert-Butylhydrazin in 10 ml absolutem Aether zugetropft. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 0° C gerührt und dann der Aether abdestilliert. Das entstandene Enhydrazin wurde sofort in 50 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung auf 0° C abgekühlt. Hierzu wurde anschließend eine Lösung von 1,5 g KMnO_4 in 100 ml Wasser eingetropft.

Nach 15 Minuten wurde vom Braunstein abfiltriert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der Chloroformphasen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Aether/Petroläther (1/1) mehrmals umgefällt.

Ausbeute: 55 mg (11%, bezogen auf Benzolsulfonylacetylen);
gelbliche Kristalle; Zersetzungspunkt 131°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	ber.	C 57,13	H 6,39	N 11,11
(504,53)	gef.	56,77	6,46	10,80

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1,43 ppm (s, 18H) ; 6,50 ppm (d, 2H; $J=14\text{Hz}$) ;
7,38 ppm - 8,00 ppm (m, 12H)

IR (KBr) : 1590 cm^{-1} ($-\text{N}=\text{N}-$)

MS : $m/e = 476$ ($\text{M}^+ - \text{N}_2$)

Durch Bestrahlen bzw. Erhitzen des dargestellten Tetrazens 138 in Gegenwart von Sauerstoff gelang es nicht, das Vinylaminyloxid 52 darzustellen.

H.V.3. Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin

Zur Darstellung von ^{17}O -markiertem tert-Butylhydroxylamin fand eine von Th. J. De Boer ⁸⁰⁾ beschriebene photochemische Reaktion von 2-Methyl-2-nitrosopropan mit Sauerstoffgas zu 2-Methyl-2-nitropropan Anwendung.

Dabei wurde folgendermaßen verfahren :

Eine Lösung von 40 mg 2-Methyl-2-nitrosopropan in 20 ml n-Pentan befand sich in einem Stickstoffkölbchen, der mit einem Tropftrichter versehen war.

Unter Lichtausschluß wurde durch 5-maliges Einfrieren, Evakuieren (0,1 Torr) und Auftauen die Lösung vom Luft-sauerstoff befreit.

Daraufhin wurde die Lösung von 2-Methyl-2-nitrosopropan in n-Pentan aus dem Reaktionskölbchen in den darauf befindlichen Tropftrichter umgefüllt.

Anschließend wurde die Apparatur mit 12%ig ^{17}O -angereichertem Sauerstoffgas (100 ml) belüftet.

Um eine während der Reaktion notwendige hohe Sauerstoffkonzentration ⁸⁰⁾ in der Reaktionslösung zu gewährleisten, wurde die in dem Tropftrichter befindliche Lösung sehr langsam (innerhalb von ca 7 Stunden) in den unter IR-Bestrahlung stehenden Reaktionskolben eingetropft.

Nach Beendigung der Reaktion , welches am Verschwinden der blauen Farbe der Nitrosoverbindung erkannt wurde, und Entfernen des Lösungsmittels wurde die erhaltene Nitroverbindung 141 nach einem bekannten Verfahren ^{84,85)} zum tert-Butylhydroxylamin reduziert.

Die erhaltenen 15 mg tert-Butylhydroxylamin wurden schließlich nach dem bereits beschriebenen Verfahren (H. IV.5.1.) mit Benzolsulfonylacetylen zum Nitron 50a umgesetzt.

Ausbeute : ca. 30 mg (70% , bezogen auf Benzolsulfonylacetylen)

Durch Vergleich der massenspektroskopischen Daten des ^{17}O -markierten 50a- mit denen des nicht markierten Nitrons 50 wurde der ^{17}O -Gehalt von 50a zu ca. 4,6% ermittelt.

Literaturverzeichnis

- 1) J.V.Ramsbottom und W.A.Waters, J.Chem.Soc. (London)
B 1966, 32
- 2) J.Trösken, Dissertation, Marburg 1972
- 3) H.G.Aurich und F.Baer, Tetrahedron Letters (London),
1965, 2515
- 4) H.G.Aurich und F.Baer, Tetrahedron Letters (London),
1965, 3879
- 5) H.G.Aurich und F.Baer, Angew. Chem. 79, 1070 (1967)
- 6) H.G.Aurich und F.Baer, Chem. Ber. 101, 1761 (1968)
- 7) H.G.Aurich, H.Forster, A.Lotz und W.Weiss, Chem.Ber.
106, 2832 (1973)
- 8) H.G.Aurich, A.Lotz und W.Weiss, Chem. Ber. 106, 2845
(1973)
- 9) H.G.Aurich, G.Blinne und W.Dersch, Liebigs Ann.Chem.,
762, 154 (1972)
- 10) W.Ahrens, K.Wieser und A.Berndt, Tetrahedron 31, 2829
(1975)
- 11) R.B.Woodward und C.Wintner, Tetrahedron Letters (London)
1969, 2693
- 12) W.Weiss, Dissertation, Marburg 1973
- 13) I.Lotz, Dissertation, Marburg 1976
- 14) G.A. Abakumov, V.K.Cherkasov und G.A.Razuvaev, Dokl.
Akad. Nauk SSR, 197, 823 (1971), eng. Uebersetzung S.265
- 15) G.Küttner, Dissertation, Marburg 1976
- 16) C.M.Camaggi, R.J.Holman und M.J.Perkins, J.C.S.Perkin II
1972, 501
- 17) H.M.McConnell, J.Chem. Phys. 24, 764 (1956)

- 18) M.Karplus und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 35, 1312 (1961)
- 19) K.Stork, unveröffentlichte Versuche
- 20) E.Winterfeldt, W.Krohn und H.U.Stracke, Chem.Ber. 102,
2346 (1969)
- 21) E.Winterfeldt und W.Krohn, Chem. Ber. 102, 2336 (1969)
- 22) E.Winterfeldt und J.M.Nelke, Chem. Ber. 103, 1183 (1970)
- 23) D.M.Jesma, Tetrahedron Letters 1970, 1483
- 24) T.Kubota, Bull.Chem.Soc.Jap. 36, 1564 (1963)
- 25) S.Terabe und R.Konaka, J.Chem.Soc. Perkin II, 2163 (1972)
- 26) R.Huisgen, Proc.Chem.Soc. 1961, 577
- 27) R.Huisgen, Ang.Chem. 75, 604, 742 (1963)
- 28) R.A.Firestone, J.Org.Chem. 33, 2285 (1968)
- 29) R.Huisgen, J.Org.Chem. 33, 2291 (1968)
- 30) C.Grundmann, Synthesis 1970, 344
- 31) H.Brandt, Diplomarbeit, Marburg 1975
- 32) J.A.Sanders, K.Hovius und J.B.F.N.Engberts, J.Org.Chem.
39, 2641 (1974)
- 33) R.Huisgen, R.Grashey, H.Hauk und H.Seidl, Chem.Ber. 101,
2548, 2559, 2568 (1968)
- 34) R.Huisgen, R.Grashey, H.Hauk und H.Seidl, Chem.Ber. 101,
2043 (1968)
- 35) J.E.Baldwin, R.G.Pudussery, A.K.Qureshi und B.Sklarz,
J.Amer.Chem.Soc. 90, 5323 (1968)
- 36) O.Tsuge, M.Taschiro und S.Matake, Tetrahedron Letters
(London) 1968, 3877
- 37) R.Grigg, Chem.Comm. 1966, 607
- 38) H.D.Beckey und H.R.Schulten, Angew.Chem. 87, 425 (1975)
- 39) H.D.Beckey und H.D.Schulten, Angew.Chem. 81, 662 (1969)

- 40) K.Levsen, Chemiker Zeitung 95, 725 (1971)
- 41) A.Young, O.Levand, W.Luke und H.O.Larson, Chem. Commun. 1966, 230
- 42) A.Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 43) H.G.Aurich, K.Hahn und K.Stork, Angew.Chemie. 87, 590 (1975)
- 44) P.M.Carton, B.C.Gilbert, H.A.Laue, R.O.C.Norman und R.C. Sealy, J.C.S. Perkin II, 1975, 1245
- 45) Die Aufnahme der Röntgenstrukturanalyse wurde von W.Seifert durchgeführt.
- 46) K.R.Fountain, R.Erwin und H.Kehl, Tetrahedron Letters 1975, (35), 3027
- 47) B.C.Gilbert und R.O.C.Norman, J.C.S. (B), 86 (1966)
- 48) S.Wold und C.Lagercrantz, Acta Chem. Scand. 23, 1878 (1969)
- 49) A.Caraghecryheopol, M.Hartmann, R.Kühnstedt und V.E.Sahini, Tetrahedron Letters 1967, 4161
- 50) D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden in der org. Chemie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- 51) F.A.Neugebauer und P.H.Fischer, Chem.Ber. 98, 844 (1965)
- 52) F.A.Neugebauer und S.Bamberger, Chem.Ber. 107, 2362 (1974)
- 53) J.C.Baird, J.Chem.Phys. 37, 1879 (1962)
- 54) R.J.Faber, F.W.Markley und J.A.Weil, J.Chem.Phys. 46, 1652 (1967) (an der nicht markierten Verbindung bestimmt)
- 55) A.H.Cohen und B.M.Hoffmann, J.Phys.Chem. 78, 1313 (1974)
- 56) H.Hayat und B.L.Silver, J.Phys.Chem. 77, 72 (1973)
- 57) J.R.Roberts und K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3228 (1973)
- 58) I.Rosenthal und R.Poupko, Tetrahedron 31, 2103 (1975)
- 59) E.G.Rozantsev und V.D.Sholle, Synthesis 1971, 190 und 401
- 60) T.D.Davis, R.E.Christoffersen und G.M.Maggiora, J.Amer.

Chem.Soc. 97, 1347 (1975)

- 61) N.L.Bauld und M.S.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5414 (1967)
- 62) R.W.Fessenden und R.H.Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147
(1963)
- 63) P.J.Zandstra, J.Chem.Phys. 40, 612 (1964)
- 64) Ch.Reichardt und K.Dimroth, Fortschr.Chem.Forsch. 11,
1 (1968/69)
- 65) H.G.Aurich, W.Dersch und H.Forster, Chem.Ber. 106, 2854
(1975)
- 66) B.R.Knauer und J.J.Napier, J.Amer.Chem.Soc. 98, 4395
(1976)
- 67) S.F.Nelsen und R.T.Landis, II, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8707
(1973)
- 68) R.C.Barclay und E.E.Betts, Can.Journ. of Chem. 33, 672
(1955)
- 69) P.D.Bartlett, M.Roho und R.M.Stiles, J.Amer.Chem.Soc. 76,
2349 (1956)
- 70) G.T.Knight, J.C.S.Chem.Comm. 1970, 1016
- 71) K.Stork und W.Weiss, unveröffentlichte Versuche
- 72) R.N.Shibaeva, Zh.Strukt. Khim. 16, 318 (1975)
- 73) I.A.Abronnin, N.A.Sysoeva, G.M.Zhidomirov, A.L.Buchachenko
und N.D.Chuvylkin, Zh.Strukt.Khim. 12, 985 (1971);
J.Strukt.Chem. USSR (Engl.Transl.) 12, 907 (1971)
- 74) W.Ahrens und A.Berndt, Tetrahedron Letters 1974, 3741
- 75) T.Koenig, J.A.Hoobler, C.E.Klopfenstein, G.Hedden, F.Sun-
dermann und B.R.Russell, J.Amer.Chem.Soc. 96, 4573 (1974)
- 76) T.C.Jenkins, M.J.Perkins und N.P.W.Siew, J.C.S.Chem.Comm.
1975, 880

- 77) G.D.Mendenhall und K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc. 95, 627
(1973)
- 78) T.-S.Lin, J.Chem.Phys. 63, 384 (1975)
- 79) Darstellung erfolgte analog der Vorschrift von W. Sucrow et al., Chem.Ber. 109, 253 (1976)
- 80) J.A.Maassen und Th.J.De Boer, Rec.Trav.Chim. 91, 1329
(1972)
- 81) L.Orgel, J.Chem.Soc. 1953, 1276
- 82) J.Mason, J.Chem.Soc. 1957, 3904
- 83) Th.J.De Boer, Tetrahedron Letters 1971, 2709
- 84) O.Exner und B.Kakač, Collect.Czech.Chem.Comm. 28, 1656
, (1963)
- 85) P.A.S.Smith, H.R.Alul und R.C.Baumgarten, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1144 (1964)
- 86) A.D.McLachlan, Mol.Phys. 3, 233 (1960)
- 87) B.G.Segal, M.Kaplan und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 43,
4191
- 88) J.C.Stowell, J.Org.Chem. 36, 3055 (1971)
- 89) G.H.Coleman, C.M.McCloskey und F.A.Stuart, Org.Synth.Coll.
Vol.III, S.668
- 90) H.G.Aurich, Chem.Ber. 98, 3917 (1965)
- 91) E.Bamberger, Ber.Deut.Chem.Ges. 27, 1556 (1894)
- 92) C.Grundmann und J.M.Dean, Angew.Chem. 76, 682 (1964)
- 93) W.E.Truce, H.E.Hill und M.M.Boudakian, J.Amer.Chem.Soc. 78, 2760 (1956)
- 94) S.L.Meisel, J.J.Dickert und H.D.Hartough, J.Amer.Chem.Soc. 78, 4785 (1956)

- 95) W.E.Truce und D.G.Brady, J.Org.Chem. 31, 3548 (1966)
- 96) V.Grignard und J.Perrichon, Ann.Chim. 1926, 5, 5
- 97) G.E.Utzinger, Liebigs Ann.Chem. 556, 60 (1944)
- 98) A.Rising, Chem.Ber.37 , 43 (1904)
- 99) R.Noyori und M.Kato, Tetrahedron 25, 1125 (1969)
- 100) W.Walter und G.Randau, Liebigs Ann.Chem. 722, 80 (1969)
- 101) F.A.Neugebauer und S.Bamberger, Chem.Ber. 105, 2058
(1972)
- 102) H. Stamm und H. Steudle, Tetrahedron Letters 1976, 3607 (40)

Frl. G. Bach danke ich für die Unterstützung bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen.

Herrn Professor Dr. H.G. Aurich,

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich sehr herzlich für die interessante
Themenstellung und die mir jederzeit gewährte
großzügige Unterstützung.

Lebenslauf

Am 7. Juli 1949 wurde ich als Sohn des Bundesbahnbeamten Willi Hahn und seiner Ehefrau Emma Hahn, geb. Schnatz, in Witzenhausen geboren.

1956 - 1957 Volksschule in Kleinalmerode, Krs. Witzenhausen

1957 Umzug nach Eichenberg, Krs. Witzenhausen

1957 - 1960 Volksschule in Eichenberg

1960 - 1968 Gymnasium in Bad Sooden-Allendorf, Reifeprüfung im Juni 1968

WS 1968/69 Beginn des Chemie-Studiums an der TU Clausthal

Februar 1971 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

WS 1971/72 Wechsel zur Philipps-Universität Marburg/L.

April 1973 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Juni 1973 -

Mai 1974 Anfertigung der Diplomarbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L. unter Leitung von Prof. Dr. H.G. Aurich

Juni 1974 -

Oktober 1976 Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L. unter der Leitung von Prof. Dr. H.G. Aurich.

Am 14.6.1974 heiratete ich die Lehrerin Monika Sonntag. Unsere Tochter Meike wurde am 15.5.1976 geboren.

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

